

ÜBER DAS THERMISCH-AKTIVIERTE
BRUCHVERHALTEN
VON ALUMINIUMOXIDKERAMIK

von

TESSALENO C. DEVEZAS

aus

RIO DE JANEIRO

Erlangen, 1981

ÜBER DAS THERMISCH-AKTIVIERTE BRUCHVERHALTEN VON ALUMINIUMOXIDKERAMIK

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
TESSALENO C. DEVEZAS
aus
RIO DE JANEIRO

Erlangen, 1981



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 22.06.1981

Tag der Promotion: 14.08.1981

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilschner
Priv.-Doz. Dr. H. Schaeffer

There's a way
to do it better
-find it.

(Thomas A. Edison)

Für Christian und Christine

Das große Ziel aller Wissenschaft ist es,
die größte Anzahl empirischer Fakten
durch logische Deduktion aus der geringsten
Anzahl von Hypothesen oder Axiomen zu erfassen.

(A. Einstein)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffwissenschaften(Lehrstuhl allgemeine Werkstoffeigenschaften) der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. B. Ilchner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, die Beratung, die hilfreichen Diskussionen bei ihrer Realisierung und die Bereitstellung der notwendigen Mittel,

Herrn Dr. F.W. Kleinlein für die wissenschaftliche Betreuung sowie die ständige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen,

Herrn Dr. H. Hübner für die Anregung zu dieser Arbeit und die zahlreichen Ratschläge,

Herrn Dr. habil. H. Schaeffer für seine kritische Tätigkeit als Mitberichter,

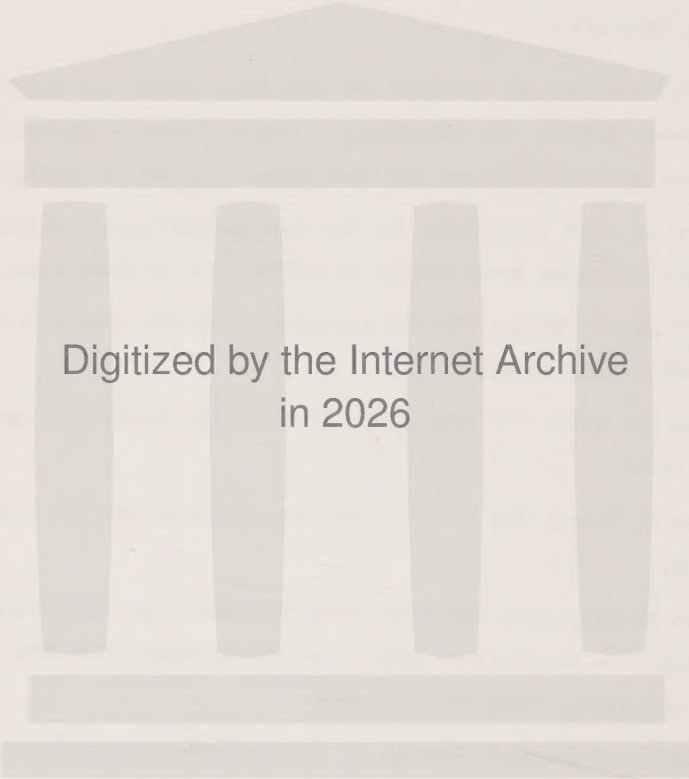
Herrn B. Kummer für die Unterstützung beim Aufbau der Meßeinrichtung,

allen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihr fachliches Können und durch ihre menschliche Nähe in nicht unerheblichen Maße zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben,

der Firma Rosenthal-Technik AG für die Bereitstellung von Probenmaterial,

dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, der brasilianischen Regierung(Ministério da Indústria e Comércio) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung für Personal- und Sachmittel.

Schließlich gilt mein Dank meiner Frau, die mich durch ihren stetigen Zuspruch ermuntert hat.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546215_0054

INHALTVERZEICHNIS

I - <u>EINLEITUNG</u> - Problematik und Aufgabenstellung.....	1
II - <u>ERARBEITUNG EINES THERMODYNAMISCH-KINETISCHEN MODELLS FÜR DIE UNTERKRITISCHE RISSAUSBREITUNG IN SPRÖDEN WERKSTOFFEN</u>	4
II. 1- Experimentelle Hinweise auf eine thermisch aktivierte Rissausbreitung. Ein historischer Rückblick.....	4
II. 2- Mögliche Bruchmechanismen.....	11
II. 3- Thermodynamisch-kinetisches Modell.....	21
II. 4- Diskussion des Modells.....	30
III- <u>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</u>	37
III.1- Bruchmechanik des Doppeltorsionsverfahrens.....	37
III.2- Diskussion des Verfahrens.....	45
III.3- Aufbau einer Hochtemperatur-Doppeltorsions- apparatur.....	58
IV - <u>EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE</u>	62
IV. 1- Allgemeine Charakterisierung der untersuchten Werkstoffen.....	62
IV. 2- Raumtemperaturmessungen.....	64
IV. 3- Abhängigkeit von der relativen Luft- feuchtigkeit.....	68
IV. 4- Hochtemperaturmessungen.....	72
V - <u>DISKUSSION</u>	79
V. 1- Diskussion der experimentellen Ergebnisse.....	79
V. 2- Ergebnisse der rasterelektronenmikro- skopischen Untersuchungen.....	87

VI - <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	93
<u>LITERATURHINWEISE</u>	96
<u>ABBILDUNGENVERZEICHNIS</u>	102

X-X-X-X-X-X-X-X-X-X

I - EINLEITUNG: Problematik und Aufgabenstellung

In unserer modernen energieabhängigen Gesellschaft spielen die keramischen Werkstoffe in zunehmendem Maße eine sehr wichtige Rolle bei der gegenwärtigen Technik. Die technischen Anforderungen erreichen Werte, die weit über die Grenzen herkömmlicher Werkstoffe hinausgehen. Bei der Energiegewinnung strebt man die Erhöhung des Wirkungsgrades in Wärmekraftmaschinen an, und dies verlangt die Erreichung von höheren Arbeitstemperaturen - diesbezüglich bieten die keramischen Werkstoffe, insbesondere die hochreinen Oxid- und Sonderkeramiken, ihr größtes Anwendungspotential. Neben ihrer Hochtemperaturbeständigkeit zeigen diese Werkstoffe eine ausgesprochen gute chemische Resistenz gegenüber aggressiven Medien sowie eine hervorragende Verschleißbeständigkeit. Die Bestrebungen des modernen Maschinenbaus sind nun darauf gerichtet, höchst beanspruchte Bauteile aus diesen Materialien zu schaffen. Man kann vielleicht sagen, daß auf die keramischen Werkstoffe, dem vom Menschen für seine ästhetische und praktische Lebenshaltung am frühesten künstlich hergestellten Material, die Menschen von heute ihre Hoffnungen für eine zukünftige Technologie setzen, die wirtschaftlicher, umweltfreundlicher und anspruchsvoller sein kann.

Zwei charakteristische Merkmale der keramischen Werkstoffe schränken jedoch ihre praktische Anwendbarkeit ein:

(i)-ihre Sprödigkeit und die große Streuung ihrer mechanischen Festigkeitsdaten. Hierbei ist die statistische Bewertung der vorhandenen Kerben und Fehlstellen ausschlaggebend für die Beurteilung ihrer Anwendungsmöglichkeiten.

(ii)-keramische Werkstoffe zeigen den Effekt der sogenannten "statistischen Ermüdung", die in der englischsprachigen Literatur als "delayed fracture" bezeichnet wird. Festigkeitsangaben für ein

keramisches Bauteil bedeuten oft nur eine "Festigkeit auf Zeit". Der Grund für diese Zeitabhängigkeit liegt darin, daß sich ein unvermeidbarer herstellungs- und bearbeitungsbedingter Materialfehler unter Belastung ganz langsam vergrößert, bis er eine kritische Größe erreicht, bei der dann eine schnelle, katastrophale Rißausbreitung eintritt. So kann ein keramischer Gegenstand, der eine bestimmte Betriebsbelastung schon längere Zeit ausgehalten hat, plötzlich ohne zusätzliche Beanspruchung zu Bruch gehen. Dieser Vorgang wird in der Fachliteratur auch als "langsames oder unterkritisches Rißwachstum" bezeichnet.

Für die sichere und vertrauenswürdige Anwendung von keramischen Werkstoffen als Bauteile in den anspruchsvollen Maschinen der heutigen Technologie muß ein tieferes Verständnis des unterkritischen Rißwachstums erreicht werden. Die Bemühungen der Werkstoffwissenschaftler in den letzten Jahrzehnten waren darauf gerichtet, diesen Vorgang phänomenologisch zu erfassen und zu charakterisieren. Hierzu ist eine erfolgreiche Methode, das "proof-testing" (1,2,3) entwickelt worden, um die Lebensdauervorhersage von keramischen Bauteilen zu ermöglichen. Allein diese Vorhersage wird nie vollkommen vertrauenswürdig sein, ohne ein theoretisches Verständnis dieses Vorganges in derartigen Materialien.

Die grundlegenden Mechanismen der langsamen Rißausbreitung sind selbst bei Raumtemperatur weitgehend unbekannt. Aus experimentellen Ergebnissen ist bekannt, daß dieses Phänomen ein thermisch-aktivierter Prozeß ist. Darüber wird im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit berichtet. Es ist daher zu erwarten, daß mit der systematischen Bestimmung der Aktivierungsenergien für das unterkritische Rißwachstum sowie der Ermittlung der exakten Gesetzmäßigkeit des Vorgangs ein tieferes Verständnis über die grundlegenden Mikromechanismen erreicht werden kann. Es mangelt jedoch

sehr an experimentellen Arbeiten in dieser Richtung.

Die Aluminiumoxidkeramiken bieten sich als sehr geeignet für derartige Messungen an - sie sind billig und leicht herzustellen und ihr bruchmechanisches Verhalten bei Raumtemperatur ist, obwohl noch nicht verstanden, einigermaßen bekannt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Abhandlung ist nun die systematische Ermittlung der Aktivierungsenergien der langsamen Rißausbreitung an zwei Typen kommerzieller Aluminiumoxidkeramiken; darüberhinaus wird versucht, an Hand der Theorie des Übergangszustandes (8,9) ein thermodynamisch- kinetisches Modell zu erarbeiten, das die ermittelten experimentellen Meßwerten beschreiben kann. Somit wird erwartet, eine in der Literatur noch bestehende Lücke teilweise zu füllen und zu einem besseren Verständnis der langsamen Rißausbreitung an dieser Werkstoffgruppe beizutragen.

II - ERARBEITUNG EINES THERMODYNAMISCHEN MODELLS FÜR DIE UNTERKRITISCHE RISSAUSBREITUNG IN SPRÖDEN WERKSTOFFEN.

II.1 - Experimentelle Hinweise auf eine thermisch-aktivierte unterkritische Rißausbreitung. Ein historischer Rückblick.

Der erste theoretische Ansatz zur Beschreibung der Festigkeit spröder Werkstoffe mit Mitteln der Bruchmechanik geht auf ein kontinuummechanisches Modell zurück, daß Griffith (4) an Hand des Energieerhaltungssatzes vorgeschlagen hat. Nach seiner energetischen Betrachtungsweise muß die bei einer infinitesimalen Rißverlängerungsfläche dA freiwerdende infinitesimale mechanische Energie dU gleich sein der zur Bildung der neuen Bruchflächen benötigten freien Oberflächenenergie 2γ ; in der bruchmechanischen Schreibweise:

$$G = \frac{dU}{dA} = 2\gamma \quad (\text{II.1.1})$$

wobei G die Energiefreisetzungsrate des aus der Probe und den äußeren Kräften bestehenden Systems ist. M.a.W. man kann sagen, die freie Oberflächenenergie sei die Hauptenergieschwelle für den Rißfortschritt. Dann wäre allerdings der Bruchvorgang temperatur- und zeitunabhängig. Die Existenz der unterkritischen Rißausbreitung sowie ihre Temperatur- und Zeitabhängigkeit widersprechen dem klassischen Bild und weisen auf einen thermisch-aktivierten Prozeß hin. Das Griffith'sche Modell liefert daher nur ein notwendiges aber nicht ausreichendes Kriterium.

In der Tat, wenn eine Spannung auf einen Festkörper wirkt, werden die einzelnen Atome aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben. Die potentielle Energie des Systems wird dadurch erhöht und reversibel gespeichert. Dieser elastischen Verformung überlagert existiert auch eine zeitabhängige thermisch-aktivierte Verzerrung. Diese Verzerrung, die als plastische Verformung oder Bruch vor-

kommen kann, tritt einmal auf, wenn die Atome unter der gemeinsamen Wirkung der äußeren Kräfte und der thermischen Stöße genug kinetische Energie haben, um in eine neue Gleichgewichtslage zu gelangen. Dadurch werden atomare Bindungen aufgebrochen und wiederhergestellt bzw. umgeordnet. Je höher die Temperatur, desto größer wird die Intensität der thermischen Stöße bzw. die Bewegungsrate der Atome zu neuen Gleichgewichtslagen. Insoweit sind die Vorgänge des Bruches und der plastischen Verformung prinzipiell das Ergebnis der Zerstörung und Wiederherstellung atomarer Bindungen und somit identisch mit den chemischen Reaktionen. Daraus ergibt sich, daß man diese Phänomene als Zweig der chemischen Kinetik betrachten kann (5).

Becker (6) hat schon 1925 darauf hingewiesen, daß die plastische Deformierbarkeit fester Körper ganz allgemein erst durch thermische Bewegung und die damit verbundenen Platzwechselserscheinungen entsteht, und er hat zum ersten Mal eine Arrhenius - gleichung verwendet, um die temperatur- und spannungsabhängige Deformationsrate zu beschreiben.

Der erste Ansatz, um die Kriech- und Bruchvorgänge mit Hilfe der chemischen Kinetik zu erfassen, geht auf eine Arbeit von Tobolsky und Eyring (7) von 1943 an Polymeren zurück. In den folgenden Jahrzehnten mit der allmählichen Entwicklung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (8), vielleicht besser "Theorie des Übergangszustandes" (9b), sind mehrere kinetische Modellvorstellungen in der Fachliteratur aufgetreten (14,17-26), die das unterkritische Rißwachstum als thermisch-aktivierten Prozeß zu schildern versuchen.

Ausschlaggebend für den experimentellen Hinweis auf einen thermisch-aktivierten Bruch waren die Arbeiten von Zhurkov (10) und Wiederhorn et al. (11). Zhurkov (10) hat für Fasern und Faserbündel

aus 50 unterschiedlichen Werkstoffen (darunter Metalle, Legierungen, Gläser, Keramik und Polymere) die Zeit bis zum Bruch unter konstanter Belastung gemessen und alle Materialien zeigten den gleichen Trend: bei konstanter Temperatur nahm die Zeit zum Bruch exponentiell mit kleiner werdender Belastung zu. Für jede Temperatur ergab sich eine Gerade; je größer die Temperatur, desto kleiner die Steigung. Wenn man die Geraden extrapoliert, bilden sie einen Fächer, der für jeden Werkstoff zu einem bestimmten Pol konvergiert ($\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$, von der Größenordnung der Oszillationsfrequenz der Atome im Festkörper). Der Zusammenhang zwischen der Bruchzeit τ , der angebrachten konstanten Spannung σ und der absoluten Temperatur T könnte sehr gut als eine Arrheniusgleichung ausgedrückt werden:

$$\tau = \tau_0 \exp (U_0 - b\sigma) / kT \quad (\text{II.1.2})$$

wobei U_0 die Energieschwelle bei Null-Spannung und k die Boltzmannkonstante sind; b ist ein Parameter, der dem erwähnten Verfasser zufolge die Überbeanspruchung einer Bindung darstellt. Zhurkov hat ferner gezeigt, daß U_0 mit der Größenordnung der Bindungsenergie für die Atome in dem entsprechenden Werkstoff übereinstimmt. Nach dieser Modellvorstellung besteht die Hauptrolle der äußeren Spannung darin, die zu überwindende Potentialschwelle durch Erregung der atomaren Bindungen zu senken; die Bindungen können dann durch thermische Fluktuationen gebrochen werden.

Wiederhorn et al. (11) haben gezeigt, daß im Gegensatz zu früheren Annahmen die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Festigkeit in Saphir nicht nur auf plastische Verformung zurückzuführen ist. Mittels bruchmechanischer und elektronmikroskopischer Messungen zeigten sie, daß in diesem Werkstoff unter 400°C keinerlei plastische Verformung (Versetzungsbewegung, Zwillingsbildung etc...) zu finden ist. Auch oberhalb 600°C war die vorhandene feststellbare plastische Verformung mehr die Ausnahme als die

Regel. Diese Autoren haben eine starke Abhängigkeit der Festigkeit bzw. des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{IC} von der Temperatur sowie eine deutliche unterkritische Rißausbreitung auch im Vakuum, d.h. in Abwesenheit eines korrosiven Mediums, feststellen können. Als Schlußfolgerung schlagen sie vor, daß die langsame Rißausbreitung im Vakuum ein reiner thermisch-aktivierter Prozess ist. Ihre v, K_I -Kurven für Temperaturen zwischen 200°C und 600°C konnten sie sehr gut an eine kinetische Arrhenius-Gleichung anpassen:

$$v = v_0 \exp \left[\frac{(-E_0 + bK_I)}{RT} \right] \quad (\text{II.1.3})$$

wobei E_0 die Aktivierungsenergie in Abwesenheit der äußeren Spannung, R die molekulare Gaskonstante, v_0 und b Konstanten sind.

Aus diesen experimentellen Erkenntnissen und der phänomenologisch gefundenen Gesetzmäßigkeit wird klar, daß die Theorie des Übergangszustandes ein nützliches Werkzeug für die Beschreibung der unterkritischen Rißfortpflanzung darstellt.

Auch für die Verformungsrate des Kriechens kann man dieselbe Arrhenius-Gesetzmäßigkeit anwenden, wie z.B. (5,12):

$$\dot{\epsilon}(T) = A \exp(-\Delta H/RT) \quad (\text{II.1.4})$$

wobei ΔH (Aktivierungsenthalpie) = $E_0 - V\sigma$, E_0 = Energieschwelle in Abwesenheit der äußeren Spannung σ , V = molares Aktivierungsvolumen, R = molare Gaskonstante und A eine Konstante ist.

Illchner(12) weist darauf hin, daß die empirische Arrhenius-Funktion nur dann als thermodynamisch-kinetische Boltzmann-Funktion mit einer physikalisch sinnvollen Aktivierungsenthalpie ΔH aufgefaßt werden darf, wenn sichergestellt ist, daß Gleichung (II.1.4) einen in atomaren Dimensionen ablaufenden Elementarprozeß repräsentiert. Wie man weiß, ist diese Voraussetzung bei der Hochtemperaturverformung nicht erfüllt, weil in diesem Fall räumlich ausgedehnte Teilprozesse auftreten. Dem gegenüber ist der Bruch in spröden Werkstoffen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, ein scharf lokalisierter atomarer Vorgang und somit wird die obenge-

nannte Voraussetzung für die Anwendung eines thermodynamisch-kinetischen Modells erfüllt.

Man kann die Ausbreitung eines Risses nicht als die gleichzeitige Vorwärtsbewegung der ganzen Rißfront betrachten; das würde nämlich eine extrem hohe Energieschwelle bedeuten. Die Rißfront ist nicht gerade, sondern enthält "Kinken" (13,14), die die aktive Stellen für bevorzugten Bindungsbruch bedeuten (Abb.1). Der Rißfortschritt findet dann durch die seitlichen Bewegungen dieser Kinken statt; Platzwechsel der Kinken in der Rißfront um einen Gitterabstand wird durch auftrennen von einer Bindung bewirkt.

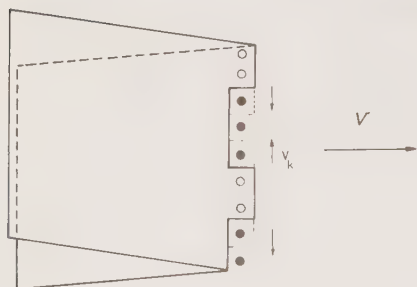


Abb. 1 - Darstellung der Rißfront mit dreiseitig seitlich bewegenden Kinken; o - schon gebrochene Bindung, • - noch nicht gebrochene Bindung, [•] - Kinke oder zu Bruch gehende Bindung.

Wenn c_k die Konzentration von Kinken an der Rißfront ist, die sich mit einer mittleren Geschwindigkeit v_k seitlich bewegen, wird die Rißgeschwindigkeit:

$$v = c_k v_k \quad (\text{II.1.5})$$

Grundlegend für die Modellierung der Kinetik der langsamen Rißausbreitung war der Beitrag von Thomson et al. (15). Bei der Berücksichtigung der diskreten Natur des Gitters in einem Festkörper haben diese Autoren gezeigt, daß der Riß nicht nur bei einem einzigen Wert der Energiefreisetzungsrate $\bar{g} = 2\gamma$ stabil ist; Gleichung (II.1.1) soll umgeschrieben werden:

$$2\Gamma^- \leq \bar{g} \leq 2\Gamma^+ \quad (\text{II.1.6})$$

wobei $\Gamma^\pm = \gamma \pm \gamma_1$; d.h. innerhalb dieses Bereiches ist der Riß

"lattice trapped" und stabil, und γ_t bedeutet eine "trapping"-Energie. Die Bruchenergie Γ pendelt zwischen einem maximalen (Γ^+) und einem minimalen (Γ^-) Wert als Konsequenz der Diskontinuität des Gitters.

Fußend auf diesem "lattice-trapping"-Modell und auf dem Kinken-konzept hat Lawn (14,26) ein sehr interessantes Modell für die Kinetik der Rißausbreitung in einem Einkristall entwickelt; für Belastungen nahe dem Griffith'schen Gleichgewicht, d.h. innerhalb des "lattice-trapping"-Bereiches, zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Rißgeschwindigkeit v und der Energiefreisetzungsrates. Obwohl thermodynamisch nicht weit entwickelt (z.B. kein Entropieterm in seinen Gleichungen) und etwas restriktiv, liegt die Kraft dieser Modellvorstellung darin, daß die Wirkung von extrinsischen Faktoren (wie z.B. eines chemischen aktiven Mediums) durch eine Änderung der Energiefunktion mitberücksichtigt werden kann.

Das Kinkenkonzept liefert also die aktiven Stellen für lokalisierte Bindungsbrüche. Um die durch die äußere Spannung beanspruchten atomaren Bindungen aufzubrechen, muß jedesmal eine gewisse Potentialschwelle überschritten werden. Es ist allerdings zu beachten, daß eigentlich zwei mögliche Mechanismen für die Überwindung der Potentialschwelle existieren (Abb. 2):

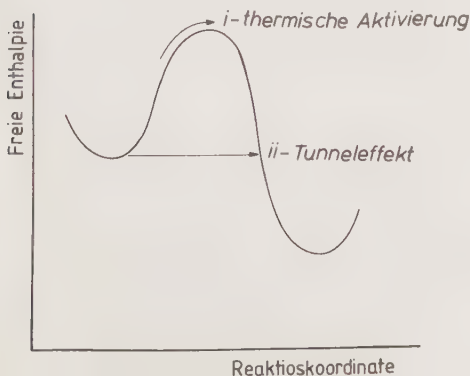


Abb. 2 - Hypothetische Energiefunktion mit Darstellung der möglichen Mechanismen zur Überwindung der Potentialschwelle.

- i - erstens, die schon erwähnten thermischen Stöße können die notwendige kinetische Energie bereitstellen und die Atomen über den Berg in die nächste Potentialmulde bringen.
- ii - zweitens, die Atome können auch durch den Berg "tunneln" und so in die nächste Potentialmulde gelangen. Dies ist der sogenannte Tunneleffekt der Quantenmechanik.

Gilman und Tong(13) haben, um die starke Spannungsabhängigkeit bzw. kleine Temperaturabhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen erklären zu können, vorgeschlagen, daß dieser quantenmechanische Mechanismus verantwortlich für das Bruchverhalten bei niedrigen Temperaturbereichen ist.

Dieses Modell konnte mit Erfolg den Verlauf der Bruchspannung mit der Temperatur für Polymere und Aluminiumoxidfasern beschreiben. Die gesamte Rate R der Potentialbarriereüberwindung wäre:

$$R = \frac{r_T^2 + r_\sigma^2}{r_T + r_\sigma} \quad (\text{II.1.7})$$

wobei $r_\sigma = f(\sigma) \cdot \arctan\left(\frac{\beta - \Delta U}{kT}\right)$ die Rate für das Tunneln beschreibt und $r_T = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta U/kT)$ die Rate für die thermisch-aktivierte Überwindung ist.

ΔU = Potentialschwelle; β = eine Konstante; k = Boltzmannkonstante. Man sieht, daß bei niedrigen Temperaturen r_σ überwiegt; für $T=0$ ergibt sich $R=r_\sigma = f(\sigma) \frac{\pi}{2}$. Für höhere Temperaturen $R \approx r_T$. Schon bei Raumtemperatur wird der Beitrag des Tunneleffekts vernachlässigbar.

Anschließend muß man noch auf eine Bemerkung von Bartenev und Razumskaya (16) aufmerksam machen, welche den Gruppencharakter der thermischen Schwingungen von Atomen in einem Festkörper berührt. Nach diesem soll eine molekulare Theorie des Sprödbrechens eigentlich die Erzeugung, Ausbreitung und Wechselwirkung von Phononen mitberücksichtigen; die Energie, die an der Rißfront beim

Aufbrechen der Bindungen freigesetzt wird, führt zu einer Erhöhung Phononenkonzentration an der Rißspitze und ebenfalls zu einem erhöhten "Phononendruck" (16) auf die schon gespannten Bindungen.

II.2 - Mögliche Bruchmechanismen

Die unterkritische Rißausbreitung läßt sich experimentell als Abhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit v vom sogenannten Spannungsintensitätsfaktor K_I erfassen (Abb.3). Der Faktor K_I beschreibt die Intensität des Spannungsanstiegs vor der Rißspitze.

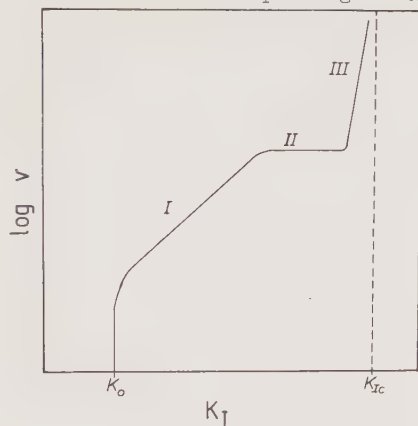


Abb. 3 - Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit v vom Spannungsintensitätsfaktor K_I .

Die Auftragung kann ebensogut doppeltlogarithmisch wie einfach-logarithmisch durchgeführt werden. Im ersten Fall hat man das am häufigsten verwendete Potenzgesetz:

$$v = A \cdot K_I^n \quad (II.2.1)$$

dem es an physikalischem Hintergrund mangelt. Im zweiten Fall ergibt sich das physikalische sinnvollere Exponentialgesetz:

$$v = v_0 \exp(\beta K_I) \quad (II.2.2)$$

Es ist auch üblich, die Auftragung von v in Abhängigkeit von $\dot{G}$ (Energiefreisetzungsrate - $\dot{G} \propto K_I^2$) zu verwenden. An Hand mehrerer Meßdaten für vier verschiedene Glastypen hat Wiederhorn (27) gesucht, welche Gesetzmäßigkeit besser die experimentellen Ergeb-

nisse beschreibt. Außer den Gleichungen (II.2.1) und (II.2.2) wurden auch die Funktionen $v = v_0 \exp(\beta' K_I^2)$ und $v = v_0 \exp(-\alpha'/K_I)$ untersucht. Diese Gleichungen tragen der enormen Empfindlichkeit von v (mehrere Zehnerpotenzen) mit der äußeren Beanspruchung K_I Rechnung. Alle Funktionen können zumindest näherungsweise die langsame Rißausbreitung beschreiben. Wiederhorn kommt zu der Schlußfolgerung, daß die beiden letzten Gleichungen die schlechteste Anpassung ergeben, während die beiden anderen kaum zu unterscheiden sind.

Wie aus der Abbildung 3 zu entnehmen ist, zeigen die v, K_I -Kurven einen multimodalen Charakter. Es ist üblich, zwischen drei verschiedenen Bereichen (I, II, und III im Bild) zu unterscheiden. K_{IC} ist der kritische Wert der Spannungsintensität, bei welchem der katastrophale Bruch eintritt. K_0 ist ein Minimum ("fatigue limit"), unterhalb dessen keine langsame Rißausbreitung feststellbar ist.

Der multimodale Charakter des Kurvenverlaufes hängt deutlich mit der Zusammensetzung des umgebenden Mediums zusammen. In der Abbildung 4 sind die v, K_I -Kurven für Spiegelglas bei Raumtemperatur nach den Ergebnissen von Wiederhorn (28), Richter (29) und Wiederhorn et al (30) gezeigt; die Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit ist klar erkennbar. Man sieht, daß die Luftfeuchtigkeit die Rißausbreitung im Bereich I und II begünstigt, während im Bereich III ihr Einfluß nicht zu merken ist. Dieses Bruchverhalten wird wie folgt interpretiert (28, 29, 31):

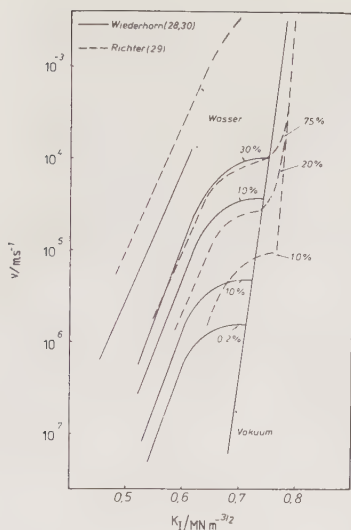


Abb. 4 - Abhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit vom K_I am Spiegelglas nach Meßdaten von Wiederhorn (28), Richter (29) und Wiederhorn et al. (30) (in Abhängigkeit der rLF)

- Bereich I: Die Bruchgeschwindigkeit wird durch den korrosiven Einfluß des Wasserdampfes bestimmt; die Bewegung des Risses ist langsamer als die Transportrate der zu reagierenden Molekülen an der Rißspitze. Man spricht von einer reaktionsbestimmten Rißbewegung.
- Bereich II: Ein Übergangsbereich; v ist ungefähr unabhängig von der äußeren Belastung (K_I). Die Rißgeschwindigkeit ist von der gleichen Größenordnung wie die Transportgeschwindigkeit der zu reagierenden Moleküle. Alle Wassermoleküle, die an die Rißspitze gelangen, werden bei der chemischen Reaktion verbraucht.
- Bereich III: Praktisch kein Einfluß des Wasserdampfes auf die Rißausbreitung. Man spricht von korrosionsfreier Rißbewegung. Man sieht ferner, daß es im Vakuum kein multimodales Bruchverhalten gibt und die Vakuumgerade mit der korrosionsfreien Geraden übereinstimmt.

Von Wichtigkeit für die Lebensdauerbestimmung ist eigentlich der Bereich I (1,27). In einem keramischen Bauteil unter Belastung können sich Mikrorisse unter der gemeinsamen Wirkung der Arbeitstemperatur und der umgebenden Atmosphäre sehr langsam bis zu einer kritischen Größe vergrößern, bei der dann der katastrophale Bruch eintritt. In der vorliegenden Abhandlung wird insbesondere das Bruchverhalten des polykristallinen Aluminiumoxides im Bereich I diskutiert.

Nach dem heutigen Kenntnisstand der Bruchmechanik mögen mehrere Mechanismen für die Ausbreitung eines Risses beitragen. In der Abbildung 5 wird versucht, schematisch die möglichen Bruchmechanismen bei keramischen Werkstoffen zusammenzufassen.

zu (ia) -

Der ideale Fall des Sprödbruches ist im wesentlichen identisch mit dem Rißfortschritt in Abwesenheit eines reaktiven Mediums bei niedrigen Temperaturen, weil chemische Reaktionen und plastische Verformungsvorgänge nicht mitwirken. Während ein Riß in einem Körper unter Belastung "lattice trapped" (d.h. stabil) ist, können dann die einzelnen Bindungen entweder durch den Tunnel-effekt oder die thermische Aktivierung aufgebrochen werden. Im ersten Fall handelt es sich um das schon diskutierte Modell von Gilman und Tong (13), das das Bruchverhalten von Aluminiumoxid bei niedrigen Temperaturen beschreiben kann. Bei dem Fall vom thermisch-aktivierten Bruch kann die Kinetik der Rißausbreitung in einen Einkristall nach der Lawn'schen Modellvorstellung (14,26) beschrieben werden. Im Abschnitt II.3 wird versucht, ein thermodynamisch-kinetisches Modell für das thermisch-aktivierte Bruchverhalten von polykristallinen Keramiken abzuleiten und einen Vergleich mit dem Lawn'schen Modell und anderen Modellhypothesen zu ziehen.

MÖGLICHE BRUCHMECHANISMEN BEI KERAMISCHEN WERKSTOFFEN

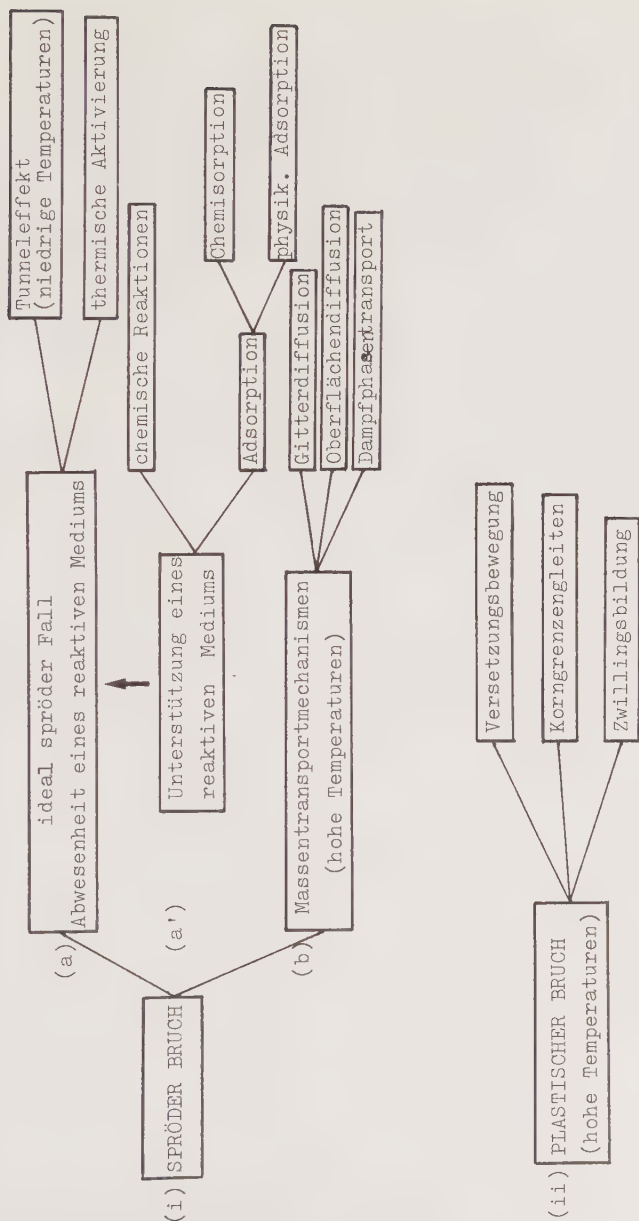


Abb. 5 - Schematische Zusammenfassung der möglichen Bruchmechanismen bei den keramischen Werkstoffen.

zu (ia') -

Das Aufbrechen von Bindungen an der Rißfront kann auch chemisch unterstützt sein. Der Einfluß des umgebenden Mediums besteht darin, daß der Verlauf der freien Energie, oder anders ausgedrückt, die Energieschwelle durch den Einfluß eines chemischen Prozesses verändert wird. Der Elementarschritt des Bruchvorganges ist immer die Überwindung der Energieschwelle - entweder thermisch-aktiviert oder durch den Tunneleffekt; die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang und damit die Kinetik der Rißausbreitung wird jedoch durch den chemischen Prozeß mitbestimmt.

Den chemischen Prozeß kann man in die eigentliche chemische Reaktion und in die Adsorption unterteilen. Unter erstens ist der chemische Angriff der Oberfläche an der Rißspitze zu verstehen; dadurch wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und des unmittelbar umgebenden Mediums verändert. Das ist wahrscheinlich der Fall bei Spannungsrißkorrosion von Glas (25,31,32). Spannungsrißkorrosion ist eine spannungsbedingte Reaktion, d.h., eine Reaktion die in Abwesenheit der angebrachten Spannung nicht stattfindet. Die Spannung senkt die Potentialschwelle für die Reaktion. Dagegen handelt es sich bei der Adsorption um die schwache Wechselwirkung von Molekülen der umgebenden Atmosphäre mit den freien eben gebildeten Radikalen. Durch Adsorption wird dann hauptsächlich die Oberflächenenergie der neuzubildenden Rißflächen abgesenkt, d.h., die Höhe der Potentialschwelle wird kleiner. Durch Erhitzen oder Evakuieren wird desorbiert, d.h., die adsorbierten Moleküle verlassen die Oberfläche und die ursprüngliche Struktur wird wieder hergestellt.

Bei der Adsorption soll man eigentlich zwischen physikalischer (oder van der Waals) Adsorption und Chemisorption unterscheiden (26,89). Der erste Fall umfaßt im wesentlichen Dipolwechselwirkungen und weist eine sehr geringe Aktivierungsenergie (meistens

kleiner als 20 kJ/mol) auf. Im zweiten Fall (Chemisorption) gibt es einen Elektronenaustausch zwischen den reagierenden Molekülen, man kann von Valenzkräften reden; die gebundenen Moleküle ändern ihre chemische Natur im Adsorbatzustand. Es sind Aktivierungsenergien zwischen 30 kJ/mol bis zu 100 kJ/mol oder sogar mehr gemessen worden (89). Diese Einteilung ist aber nur eine formale Trennung, da der Übergang zwischen den beiden Klassen sehr fließend ist.

Die Adsorption dürfte eine wichtige Rolle bei der langsamen Rißausbreitung in Aluminiumoxidkeramik spielen, weil, wie bekannt ist, diese Werkstoffe ausgezeichnete Wasseradsorbenten sind. Obwohl Aluminiumoxid als physikalischer Adsorbent gilt, wirkt es nicht nur durch physikalische Adsorption, sondern auch durch Chemisorption (38).

Es ist ferner zu beachten, daß die Rißausbreitung durch die eben genannten chemischen Prozesse eigentlich ein serieller Vielstufenprozeß ist. Die reagierenden Moleküle müssen zunächst an die Rißfront transportiert werden und erst dann kann die chemische Reaktion stattfinden. Selbst diese chemische Reaktion kann auch in einer Anzahl wohldefinierter Schritte ablaufen und Transportvorgänge einschließen. Im Falle der Wasserkorrosion von Glas (28, 29, 32a) sind mehrere aufeinanderfolgende Schritte der Hydrolyse-reaktion möglich, die sogar die Adsorption von H_2O und den Transport von Natriumionen umfassen kann. Bei solchen Reaktionen ist die Reaktions- bzw. Rißgeschwindigkeit durch den langsamsten Prozeß bestimmt.

Auf dem Gebiet der spröden Werkstoffe sind die meisten Untersuchungen über Wasserkorrosion an Glas durchgeführt worden. Dem Autor ist keine systematische Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf das Bruchverhalten der Aluminiumoxidkeramik bekannt. Zwar ist schon lange bekannt, daß die Luftfeuchte die mechanische Festigkeit von Aluminiumoxid doch beeinträchtigt (34,

35), aber es mangelt an näheren Untersuchungen über dieses Problem.

zu (ib) -

Stevens und Dutton (43) haben ein dynamisches Modell entwickelt, um das Hochtemperaturverhalten von spröden Werkstoffen zu beschreiben. Dieses Modell geht davon aus, daß die chemischen Potentiale von Atomen im Bereich der Rißfront und von Atomen im ungestörten Volumen der Probe unterschiedlich sind. Hieraus ergibt sich ein Konzentrationsgradient für Leerstellen, der eine Leerstellendiffusion in Richtung auf die Rißfront verursacht und somit die treibende Kraft für die Rißfortpflanzung durch Leerstellenanlagerung.

Drei Massentransportmechanismen sind möglich:

Gitterdiffusion, Oberflächendiffusion und Transport durch die Dampfphase. Bei dem letzteren handelt es sich um einen emissionskontrollierten Verdampfungs-/Kondensationsprozeß und nicht um einen diffusionskontrollierten Prozeß. Die Autoren (43) berechnen die effektiven Aktivierungsenergien für die Bruchzeiten nach den drei Mechanismen und vergleichen sie mit den vorhandenen Daten für Aluminiumoxid. Sie kommen zu dem Schluß, daß die beiden Mechanismen 1) über Oberflächendiffusion und 2) über Transport durch die Dampfphase für das Hochtemperaturverhalten von polykristallinem Aluminiumoxid geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Oberflächendiffusion (mit einer Aktivierungsenergie von ca. 290kJ/mol) könnte im Bereich niedriger Spannungen, der Transport durch die Dampfphase (mit einer Aktivierungsenergie von ca. 420kJ/mol) im Bereich höherer Spannungen die Rißausbreitung steuern.

Evans (40) hat einen kinetischen Ausdruck für die Rißausbreitungsgeschwindigkeit bei dem Verdampfungs-/Kondensationsprozeß abgeleitet; dieser Ausdruck (Gleichung 247, Ref.(40)) lautet in der hier verwendeten Schreibweise:

$$v = v_0 \cdot \exp \left[-(\epsilon_0 - \alpha K_I^2/E)/kT \right] \quad (\text{II.2.4})$$

wobei E = Elastizitätsmodul; K_I = Spannungsintensitätsfaktor, v_0 ein entropieabhängiger Faktor, ϵ_0 und α Konstanten sind.

Im Zusammenhang mit den Transportmechanismen ist es wichtig die Fehlordnung des Materials zu beachten. Mohapatra und Kröger (44) haben gezeigt, daß Al_2O_3 überwiegend durch Schottky-Defekte fehlgeordnet ist. Man kann annehmen, daß sich ein Teil der Leerstellen vorwiegend in Raumladungsrandschichten nahe den Korngrenzen befindet, sodaß ein Überschuß von Al^{3+} - und O^{2-} -Ionen im eigentlichen Korngrenzenbereich möglich ist. Das würde die Vermutung nahelegen, daß ein Grenzflächendiffusionsmechanismus bevorzugt ist; so könnte man auch den überwiegend interkristallinen Charakter des langsamen Rißwachstums bei hohen Temperaturen erklären (45,46,47). Dazu muß man noch beachten, daß plastische Prozesse wie Korngrenzengleiten (45) oder der von Evans (40,41) vorgestellte Versetzungsmechanismus diesen Bruchverlauf des Aluminiumoxides ebenfalls erklären können. Darüber wird an Hand der gefundenen Meßergebnisse im Kap. V dieser Arbeit diskutiert.

zu (ii) -

Die langsame Rißausbreitung in keramischen Werkstoffen kommt auch in Abwesenheit eines korrosiven Mediums vor; bekannt ist der Fall von Glas im Vakuum (30). Einige Autoren (z.B. 36,37) wollen nun darin die Möglichkeit sehen, daß das unterkritische Rißwachstum plastisch bedingt ist, d.h., daß in der Prozeßzone unmittelbar an der Rißspitze mikroplastische Verformungsmechanismen, die zu Spannungskonzentration führen, das Aufbrechen der überlasteten Bindungen verursachen bzw. begleiten können.

Hierzu sind prinzipiell drei Mechanismen möglich: Versetzungsbewegung, Korngrenzengleiten und Zwillingsbildung. Eine plastische verursachte Abstumpfung der Rißfront wurde zunächst von Marsh (36)

vorgeschlagen, um das Bruchverhalten von Glas erklären zu können. Congleton, Petch und Shiels (37) fanden bei Messungen im Vakuum (ca. 10^{-7} bar) an polykristallinem Aluminiumoxid (Lukalox) ein Minimum bei 250°C in der Bruchspannung und schlugen einen Versetzungsbewegungsmechanismus vor. Mit erhöhter Temperatur bis zu 250°C wird die Bewegung der Versetzungen immer leichter; ab 250°C soll durch eine größere Versetzungskonzentration und daraus resultierenden Versetzungsaufstau der Bruchwiderstand größer werden.

Außerdem gibt es auch Anzeichen von Zwillingsbildung unter Druckspannung in Saphir (38) und in polykristallinen Al_2O_3 (39); dies gilt selbst bei Raumtemperatur. Andererseits haben mehrere bruchmechanische und elektronenmikroskopische Untersuchungen keinen Hinweis auf plastische Aktivität bei der Rißausbreitung bei niedrigen Temperaturen feststellen können (11,40,42).

In der schon erwähnten Arbeit von Wiederhorn et al (11) war am Saphir bis zu 400°C keine bedeutende plastische Verformung feststellbar; bei dieser Untersuchung wurde auch mittels Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM) im Bereich der Rißfront vergeblich nach Anzeichen von plastischen Verformung gesucht. Die Autoren schlugen dann den schon diskutierten thermisch-aktivierten Mechanismus nach der Gleichung (II.1.3) vor. Auch Evans (40,41) ist zu dem Schluß gekommen, daß im Aluminiumoxidkeramik frühestens oberhalb 600°C die Versetzungsbewegung zur Rißausbreitung beitragen kann. Es ist bekannt, daß die Korngrenzen als Quellen und zugleich als Hindernisse für die Ausbreitung von Versetzungen dienen können. Mit dieser Annahme entwickelte Evans ein Modell, bei dem sich der folgende Zusammenhang zwischen Versetzungsgeschwindigkeit v_v , Spannungssintensitätsfaktor K_I und Temperatur T ergab:

$$v_v = A' \cdot K_I^m f(T) \quad (\text{II.2.3})$$

wobei A' eine Konstante ist. Deutlich ist die Ähnlichkeit mit dem empirischem Gesetz der Gl.(II.2.1).

Auch bei den Messungen an Glas im Vakuum (30) läßt sich keinerlei plastische Verformung nachweisen und ein reiner thermisch-aktivierter Bindungsbruchprozeß, der abhängig von der Rißfrontgeometrie ist, wurde als verantwortlich für die langsame Rißfortpflanzung angenommen(30).

Ausschlaggebend für ein vorläufiges Ende dieser Auseinandersetzung waren die vor kurzen veröffentlichten Ergebnisse von Lawn, Hockey und Wiederhorn (42). Es handelt sich um TEM- Untersuchungen an der Front von angehaltenen Rissen, die durch Härteeindrücke bei Raumtemperatur erzeugt worden waren. Bei der Überprüfung von ca. 300 dieser Eindrücke war kein Anzeichen von Versetzungen oder Zwillingsbildung zu finden. Neben anderen Werkstoffen wurde auch Aluminiumoxidkeramik untersucht.

Auf grund dieser Ergebnisse und auch derjenigen von Evans (40,41) und Wiederhorn et al (11) läßt sich schließen, daß die Annahme einer atomar scharfen Rißfront am ehesten der Realität entspricht, und daß erst bei höheren Temperaturen die plastische Verformung im wesentlichen Umfang beiträgt.

II. 3 - Thermodynamisch-kinetisches Modell

Im vorigen Abschnitt wurde gesagt, welche Mechanismen zur langsamen Rißausbreitung beitragen können. Im Prinzip können alle gleichzeitig mitwirken. Wenn diese Mechanismen unabhängig voneinander auf den Bruchprozeß wirken, sollen sie als ein System von parallelen Energiebarrieren betrachtet werden; der schnellste Prozeß wird dann die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen. Wenn anderseits die beitragenden Mechanismen nicht unabhängig voneinander wirken, so hat man ein System von seriellen Energiebarrieren.

Dies ist der schon diskutierte serielle Vielstufenprozeß; in diesem Fall ist der langsamste Prozeß geschwindigkeitsbestimmend.

Nur bei den oben diskutierten Bruchmechanismen innerhalb der Gruppe (ia')(chemische Prozesse) kann man einen seriellen Vielstufenprozeß erwarten: z.B. kann auf den Transport von Molekülen eine Ionendiffusion folgen und danach die chemische Reaktion. Alle Gruppen können untereinander in paralleler Weise zum Aufbrechen von Bindungen beitragen; dasselbe gilt auch für die Mechanismen innerhalb der Gruppen (ib) und (ii). Möglicherweise werden die Mechanismen (ib) und (ii) erst bei höheren Temperaturen in nennenswerten Umfang zur gesamten Bruchkinetik beitragen und geschwindigkeitsbestimmend sein.

Nur die Annahme, daß die Rißausbreitung ein serieller Vielstufenprozeß ist, kann den multimodalen Charakter der Abbildungen 3 und 4 beschreiben. Solche theoretische Ansätze sind schon in der Literatur vorhanden, wie z.B. die von Krausz (17), Brown (18) und Krausz et al (21,22).

In den vorliegenden Abhandlungen wird auf die Annahme von seriellen Energiebarrieren verzichtet. Die wesentlichen Gründe dafür sind:

- 1) In dem in dieser Arbeit erfaßten Rißgeschwindigkeitsbereich (von ca. 10^{-8} bis zu 10^{-3} m/s) sind keine Anzeichen von multimodalem Charakter der langsamen Rißausbreitung erkennbar. Dies bedeutet, daß alle Meßwerte innerhalb des Bereiches I liegen. Dieser Punkt wird später im Kapitel IV diskutiert.
- 2) Ziel der Arbeit ist es hauptsächlich das thermisch-aktivierte Bruchverhalten von Aluminiumoxid im Bereich I der (v, K_I) -Kurve zu beschreiben. Wie schon gesagt, ist nur dieser Bereich von Bedeutung für die Lebensdauervorhersage bei keramischen Werkstoffen; bei dieser Vorhersage soll sogar in Richtung zu sehr kleinen, nicht meßbaren Rißgeschwindigkeiten extrapoliert werden.

3) Außerdem sind bei der Annahme von seriellen Energiebarrieren die daraus sich ergebenden Gleichungen sehr kompliziert und enthalten so viele Parameter (17,18,21,22), daß ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment sehr schwierig wird.

Die Erarbeitung eines allgemeinen Modells für die Beschreibung des unterkritischen Rißwachstums in einem System "Umgebung plus Werkstoff" ist infolge der großen Zahl der beeinflussenden Parameter sehr schwierig. Dazu kommt noch, daß in einem polykristallinen keramischen Werkstoff die über mehrere Körner hinweg verlaufende Rißfront eine komplizierte Geometrie aufweist. Bei keiner der vorhandenen theoretischen Ansätze konnte die Rolle der Rißfrontgeometrie zufriedenstellend mitberücksichtigt werden. Infolgedessen erscheint es sinnvoller, mit Hilfe der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Thermodynamik, von einer allgemeinen kinetischen Gleichung auszugehen und empirisch die wichtigsten thermodynamischen Parameter sowie ihre Temperatur- und Umgebungsabhängigkeit zu bestimmen.

Im folgenden wird eine einzige Energiebarriere angenommen, deren Höhe und Form abhängig von den beeinflussenden Parameter ist. Es wird versucht, an Hand der Thermodynamik die Freie Enthalpie der Sattelpunktslage des Systems zu bestimmen und somit eine allgemeine kinetische Gleichung für den Vorgang zu erarbeiten. Es handelt sich also um ein makroskopisches Modell, das, auf die Boltzmann - Statistik gestützt, den Mittelwert einer Vielzahl mikroskopischer Vorgänge angibt.

Zunächst muß die Energiebarriere betrachtet werden. In der Abb. 6a ist die Freie Enthalpie von Atomen an der Rißfront vor der Einbringung der äußeren Beanspruchung dargestellt. $2\Gamma_m$ ist nach dieser Abbildung der energetische Unterschied zwischen den Bindungszuständen im Volumen (A) und den an der Oberfläche (B); diese Größe entspricht in 1. Näherung der thermodynamischen Oberflächen-

energie. Man muß sie von der effektiven spezifischen Oberflächenenergie (in J/m^2) unterscheiden, die insbesondere als Brucharbeit ermittelt wird. Letztere umfaßt weitere Energiearten, die ebenfalls bei der Rißausbreitung dissipiert werden. Der Zusammenhang von Γ_m mit Γ kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Gamma_m = \alpha \Gamma a_0^2 \quad (\text{II.3.1})$$

wobei a_0 die Gitterkonstante und α eine Konstante kleiner als eins sind. α stellt ein relatives Maß für die Energiedissipation dar. Nach der schon im Abschnitt II.1 behandelten Betrachtung der diskreten Natur des Kristallgitters pendelt Γ wegen der atomaren Diskontinuität des Festkörpers zwischen zwei Extremwerten (Γ^+ und Γ^-).

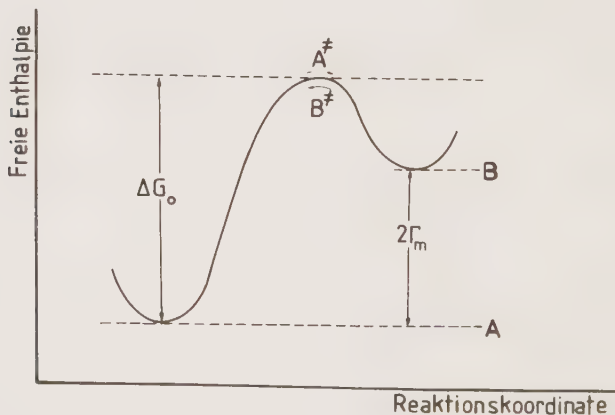


Abb. 6a - Freie Enthalpie von Atomen an der Rißfront vor der Einbringung der äußeren Beanspruchung. A: Ausgangszustand (Bindung im Volumen); B: Endzustand (Umorientierte Bindung an der Oberfläche); A^* , B^* : Bindung im aktivierten Zustand.

ΔG_0 ist der energetische Unterschied zwischen dem Ausgangszustand A und dem aktivierten Zustand der Bindung und entspricht der für das Aufbrechen einer Bindung notwendigen Freien Enthalpie.

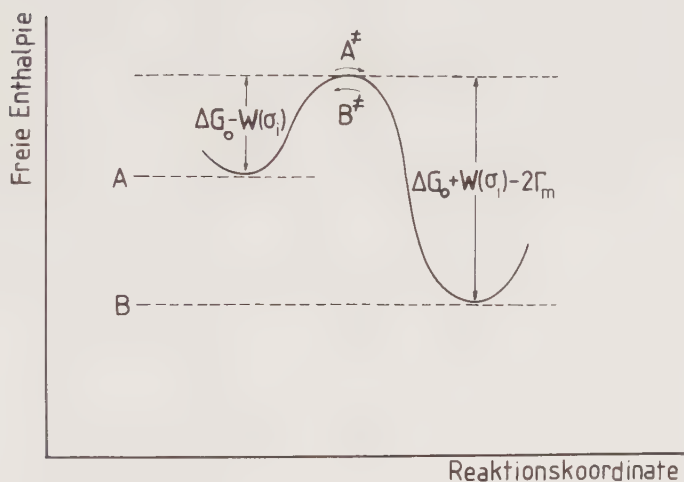


Abb. 6b - Energiezustand der Bindungen an der Rißfront unter der Wirkung der Arbeit $W(\sigma_i)$ der lokalen Spannung σ_i .
 A: Ausgangszustand (Aufgespannte Bindung im Volumen);
 B: Endzustand (Umorientierte Bindung an der Oberfläche);
 $A^\ddagger$, $B^\ddagger$: Bindung im aktivierten Zustand.

Wenn eine äußere Spannung σ aufgebracht wird, werden die Bindungen unter der Wirkung einer lokalen Spannung σ_i gespannt und auf neue Energieniveaus gebracht. Die nun entstandene Energiebarriere ist in der Abb. 6b dargestellt.

Damit irgendeine Reaktion vor sich geht, muß die Schwelle der Freien Enthalpie überwunden werden. Dies kann in beiden Richtungen geschehen. Die Wahrscheinlichkeit für die Vor- und Rückwärtsbewegung wird durch die Höhe der entsprechenden Energieschwelle bedingt. Dem aktivierten Zustand A^* entspricht im mikroskopischen Bereich ein Komplex, der sogenannte aktivierte Komplex, der im vorliegenden Fall die zu Bruch gehende Bindung ist; die Energieschwelle für die Vorwärtsbewegung beträgt $\Delta G_0 - W(\sigma_i)$. Dem aktivierten Zustand B^* entspricht die Sattelpunktslage bei der Wiederherstellung einer gewissen Bindung; diese Schwelle beträgt $\Delta G_0 + W(\sigma_i) - 2\Gamma_m$.

In der Abbildung 7 wird an Hand eines vereinfachten Beispiels eines kubischen Kristallgitters die Bewegung einer Kinke parallel zur Rißfront anschaulich dargestellt.

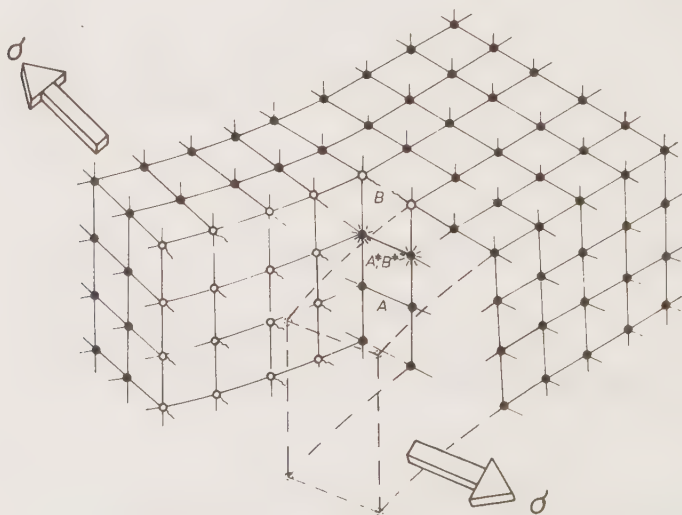


Abb. 7 - Kinke an der Rißfront in einem kubischen Kristallgitter. Dem Ausgangszustand (A) entspricht eine aufgespannte Bindung im Volumen, dem Endzustand (B) entspricht eine Bindung an der Bruchfläche und den aktivierten Zuständen. Im Bild, A^* entspricht einer zu Bruch gehenden, B^* einer wiederherzustellenden Bindung.

Für die Anwendung der Theorie des Übergangszustandes sind einige Annahmen notwendig:

- i - Die gespannten Bindungen müssen im Gleichgewicht mit den aktivierten Komplexen stehen.
- ii - Der aktivierte Komplex hat alle Eigenschaften einer normalen Bindung außer der folgenden: ein Schwingungsfreiheitsgrad der 3N Freiheitsgradewird in einen Translationsfreiheitsgrad verwandelt.
- iii - Die zu beobachtende Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der aktivierte Komplexe in Richtung Produktbildung die Sattelpunktlage der Energieschwelle verlassen.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist von den Wahrscheinlichkeiten A^* und B^* abhängig, die nach der Theorie des Übergangszustandes folgendermaßen dargestellt werden können (5,8,9,49):

$$[A^*] = \frac{\prod_j^n Z_j^{A^*}}{\prod_j^n Z_j^A} [A] \exp\left(\frac{-\Delta G_0 + W(\sigma_i)}{kT}\right) \quad (\text{II.3.2})$$

$$[B^*] = \frac{\prod_j^n Z_j^{B^*}}{\prod_j^n Z_j^B} [B] \exp\left(\frac{-\Delta G_0 - W(\sigma_i) + 2\Gamma_m}{kT}\right)$$

wobei $[A^*]$ und $[B^*]$ die Wahrscheinlichkeiten dafür sind, daß das System aus einer A - oder B - Position heraus einen aktivierten Zustand einnimmt. $[A]$ und $[B]$ stellen die Konzentrationen der Zustände A bzw. B dar. $\prod_j^n Z_j^{A^*, B^*}$ sind die Zustandsummen für die aktivierten Komplexe A^* (Vorwärts-) bzw. B^* (Rückwärtsreaktion). Die $\prod_j^n Z_j^{A, B}$ sind die Zustandsummen für Bindungen im Zustand A bzw. B.

Diese Zustandsummen sind das Produkt von n Zustandsummen, die den verschiedenen Energiearten der n möglichen Freiheitsgraden entsprechen (Schwingung, Rotation, Translation). Nach der vorher dis-

kutierten Annahme ii, unterscheidet sich einer der Schwingungsfaktoren sehr stark von den übrigen, weil der Schwingung einer im Aufbrechen befindlichen Bindung entspricht, die die Dissoziation des Komplexes ermöglicht. Für diesen einen Freiheitsgrad kann man dann den Grenzwert für verschwindende Frequenz ν einsetzen (8,9):

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} = \frac{kT}{h\nu} \quad (\text{II.3.4})$$

Beim Einsetzen in (II.3.2) und (II.3.3) ergibt sich:

$$\nu[A^*] = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\prod_{j=1}^{n-1} Z_j^{A^*}}{\prod_{j=1}^n Z_j^A} [A] \exp\left(\frac{-\Delta G_0 + W(\sigma_i)}{kT}\right) \quad (\text{II.3.5})$$

$$\nu[B^*] = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\prod_{j=1}^{n-1} Z_j^{B^*}}{\prod_{j=1}^n Z_j^B} [B] \exp\left(\frac{-\Delta G_0 - W(\sigma_i) + 2\Gamma_m}{kT}\right) \quad (\text{II.3.6})$$

Die Produkte $\nu[A^*]$ und $\nu[B^*]$ bestimmen die Geschwindigkeiten der Vorwärts- (v_k^v) bzw. Rückwärtsbewegung (v_k^r) der Kinken:

$$v_k^v = \nu[A^*] \quad ; \quad v_k^r = \nu[B^*] \quad (\text{II.3.7})$$

und die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wird:

$$v = v_k^v - v_k^r \quad (\text{II.3.8})$$

Die Energiezustände A und B entsprechen den der Kinke (aktivierter Zustand) benachbarten Bindungen, wie aus der Abb. 7 zu entnehmen ist. Die Kinke selber ist der aktivierte Zustand (A^* für die Vorwärts- und B^* für die Rückwärtsreaktion). B entspricht dem Zustand einer schon gebrochenen Bindung und A einer nur gespannten Bindung. Dann folgt:

$$[A] = [B] = C_K = \text{Kinkenkonzentration} \quad (\text{II.3.10})$$

Für die allgemeine Lösung des Problems wäre es notwendig die Zustandsummen der Gl. (II.3.5) und (II.3.6) zu bestimmen, was in

unserem Fall eine sehr schwierige Aufgabe bedeutet. Die Zustandssummen sind davon abhängig, was für ein Prozeß (oder Prozesse) eigentlich an der Rißspitze eine entscheidende Rolle spielt (oder spielen). Auch die chemischen Reaktionen oder irgendwelche anderen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium müssen berücksichtigt werden. Man weiß, daß diese Funktionen mehrere Konstanten und irgendeine Temperaturabhängigkeit enthalten. Aus diesem Grund ist es sinnvoller, die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit eines T^m - Faktors auszudrücken (9); den Parameter m kann man experimentell bestimmen, wie im Kapitel IV gezeigt wird. Die Gleichung (II.3.8) wird dann:

$$v = a_1 C_K T^m \left[\exp\left(\frac{-\Delta G_0 + W(\sigma_i)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta G_0 - W(\sigma_i) + 2\Gamma_m}{kT}\right) \right] \quad (\text{II.3.11})$$

wobei a_1 alle übrigen Konstanten des Vorfaktors enthält.

Diese Gleichung kann man noch umschreiben:

$$v = a_1 C_K T^m \exp\left(\frac{-\Delta G_0 + \Gamma_m}{kT}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{W(\sigma_i) - \Gamma_m}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-W(\sigma_i) + \Gamma_m}{kT}\right) \right]$$

oder:

$$v = A_0 T^m \exp\left(\frac{-\Delta G_0 + \Gamma_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{W(\sigma_i) - \Gamma_m}{kT}\right) \quad (\text{II.3.12})$$

wobei $A_0 = 2 a_1 \cdot C_K$

Diese Beziehung stellt eine allgemeine kinetische Gleichung für den Rißfortschritt dar. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie man der Wirkung des umgebenden Mediums Rechnung tragen kann und wie die thermodynamischen Parameter empirisch bestimmt werden können.

II. 4 - Diskussion des Modells

Wie schon im Abschnitt II.1 erwähnt wurde, hat Lawn (14,26) fußend auf dem "lattice trapping" - Konzept ein Modell für die Kinetik der Rißausbreitung in einem Einkristall entwickelt. Nach diesem Modell ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Rißgeschwindigkeit und der Energiefreisetzungsrates $\dot{G}$:

$$v = a'_0 \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{-2\gamma_t / \pi N_a}{kT} \right) \sinh \left[\frac{\frac{\gamma_t}{N_a} \cdot \left(\frac{\dot{G} - 2\gamma}{2\gamma_t} \right)}{kT} \right] \quad (\text{II.4.1})$$

wobei a'_0 = Konstante, N_a = Bindungsanzahl, die die Flächeneinheit durchqueren und γ_t die "lattice trapping" - Energie (siehe II.1) ist.

Ein Vergleich von (II.4.1) mit der Gleichung (II.3.12) zeigt deutlich, daß beide funktionell äquivalent sind; beide enthalten eine Exponentialfunktion, die nur von Konstanten abhängig ist und der Hyperbelsinus in beiden Gleichungen hängt von dem energetischen Unterschied zwischen der Wirkung der äußeren Beanspruchung und der Oberflächenenergie ab.

Dieses Modell ermöglicht jedoch keine Aussage über die Entropie bzw. die Änderung der Entropie während des Rißfortschrittes. Wie im folgenden gezeigt wird, hat Gl.(II.3.12) eine viel allgemeinere Bedeutung und infolgedessen besser geeignet für die Beschreibung des Bruchvorganges in polykristallinen Werkstoffen.

Um die Gleichung (II.3.12) aussagekräftig zu machen, muß man noch:

- i - Die Wirkung der äußeren mechanischen Beanspruchung $W(\sigma_i)$ formalisieren;
- ii - Den Einfluß extrinsischer Faktoren mitberücksichtigen.

Zu i -

Wie man aus der Abb. 6b entnehmen kann, bewirkt die äußere mechanische Beanspruchung eine Änderung $\Delta G = -W(\sigma_i)$ der Freien Enthalpie. Aus den Grundlagen der Thermodynamik ist bekannt, daß für einen unter äußerer Kraftwirkung ablaufenden Prozeß die differentielle Änderung der Freien Enthalpie (23,50)

$$dG = -SdT - V^* d\sigma_i \quad (\text{II.4.2})$$

ist, wobei S die Entropie, T die absolute Temperatur, σ_i die lokale Spannung und V^* das Aktivierungsvolumen für den geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß sind. Dieses Aktivierungsvolumen stellt die lokale Volumenänderung um eine Bindung während des Elementarschrittes der Energieschwellenüberwindung dar. Der Prozeß des Bindungsbruches läuft bei konstanter Temperatur ab (23), d.h., die Energieschwellenüberwindung beruht auf einem isothermen reversiblen Prozeß. Dann ergibt sich:

$$dG = -V^* d\sigma_i \quad (\text{II.4.3})$$

Um den Beitrag der lokalen Spannung für die Änderung der Freien Enthalpie zu ermitteln, muß die Gl. (II.4.3) integriert werden:

$$\Delta G = - \int_0^{\sigma_i^*} V^* d\sigma_i = -W(\sigma_i) \quad (\text{II.4.4})$$

wobei σ_i^* der Wert der lokalen Spannung ist, bei dem der thermisch aktivierte Bindungsbruch stattfindet. Es ist nun ein Formalismus zu finden, um die lokale Spannung σ_i aus der äußeren mechanischen Beanspruchung zu bestimmen. Hierzu bietet das Konzept einer Prozesszone (51-53) eine gute Möglichkeit an. Nach diesem Konzept existiert unmittelbar an der Rißspitze eine dissipative Zone, die die lokale Spannung durch Mikrorissbildung abbaut. Bei dieser Betrachtungsweise wird σ_i die maximale mittlere Spannung innerhalb dieser dissipativen Zone. In der Abb. 8 ist der Spannungsverlauf an der Prozesszone dargestellt.

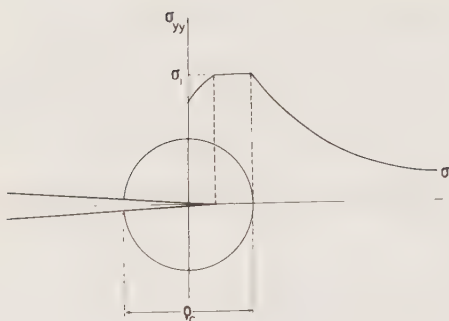


Abb.8- Prozesszone an der Rißspitze eines keramischen Werkstoffes. ρ_c ist die Dimension dieser dissipativen Zone.

Der Zusammenhang dieser lokalen Spannung σ_i mit der äußeren mechanischen Beanspruchung kann mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors K_I formuliert werden (52,53):

$$\sigma_i = 2K_I \sqrt{\pi \rho_c} \quad (\text{II.4.5})$$

d.h., das Material verhält sich so, als ob die Rißspitze einen Verrundungsradius ρ_c hätte. Die Gl.(II.4.4) wird nun:

$$W(\sigma_i) = \int_0^{K_I} (2V^* \sqrt{\pi \rho_c}) dK_I \quad (\text{II.4.6})$$

Es muß hier betont werden, daß V^* nicht gleich dem Volumen der Prozesszone ist; wie schon gesagt wurde, V^* stellt eine ganz lokale Volumenänderung dar, nämlich den Volumenunterschied zwischen einer Bindung im aktivierten Zustand und einer Bindung im Ausgangszustand.

Um Gl.(II.4.6) integrieren zu können, muß man den funktionellen Zusammenhang zwischen V^* und K_I kennen. Der Einfachheit halber kann man in erster Annäherung V^* als eine Konstante betrachten (24) und es ergibt sich für Gl.(II.3.12):

$$v = A_0 T^m \exp \left(\frac{-\Delta G_0 + \Gamma_m}{kT} \right) \sinh \left(\frac{\frac{2 V^*}{\sqrt{\pi \rho_c}} K_I - \Gamma_m}{kT} \right) \quad (\text{II.4.7})$$

An Hand der experimentellen Ergebnissen wird im Kapitel V gezeigt, daß die Annahme einer dissipativen Prozesszone in dem Bereich unmittelbar an der Rißfront durchaus vernünftig ist.

Der hier verwendeten Formulierung mit dem Spannungsintensitätsfaktor K_I steht prinzipiell die ebenfalls mögliche Formulierung mit der Energiefreisetzungsrate $\dot{G}$ (wie in dem Lawn'schen Modell) gegenüber. Für den hier begangenen Weg spricht, daß es experimentell leichter und angesichts der praktischen Anwendung auch vernünftiger ist, die Probe mit einem konstanten Wert von K_I zu belasten. $\dot{G}$ ist eine temperaturabhängige Größe, die sich z.B. während einer Versuchsreihe zur Ermittlung der Aktivierungsenergie ändert. Dieser Punkt wird noch einmal im Kapitel IV diskutiert.

Zu ii -

Unter dem Einfluß extrinsischer Faktoren versteht sich vor allem die Wirkung eines chemischen, reaktiven Mediums. Dies ist schon im Abschnitt II.2 diskutiert worden. Bekannt ist der hier bereits erwähnte Fall von Wasserkorrosion an Glas (25,28,29,31, 32). Seit langem ist es auch bekannt, daß die mechanische Festigkeit von Aluminiumoxidkeramik zeitabhängig ist und empfindlich vom Wasserdampfgehalt der Luft (54-57) abhängt ; hierbei ist es jedoch noch nicht endgültig geklärt, ob es sich um Spannungsrißkorrosion oder eine Adsorptionsreaktion handelt.

In der Fachliteratur sind bereits mehrere Arbeiten zu finden (14,19,20,22,26,31,58), in denen die Autoren versuchen, den chemischen Angriff des Wassers als eine Veränderung der Freien Enthalpie zu charakterisieren. Aus der Thermodynamik (50) weiß man, daß

$$\Delta G = \sum_i n_j \mu_i \quad (\text{II.4.8})$$

wobei μ_i = das chemische Potential und n_i die Anzahl von Molekülen der Komponente i ist, die an der Reaktion teilnehmen. Man kann dann schreiben (14,26):

$$\Delta G = \mu_A^\ddagger - \mu_A - n \mu_{H_2O} \quad (II.4.9)$$

wobei $\mu_A^\ddagger - \mu_A$ der energetische Unterschied zwischen dem aktivierten und dem Ausgangszustand darstellt (also gleich $\Delta G_O'$, die neue Energieschwelle) und $n \mu_{H_2O}$ den Beitrag der Wassermoleküle ist. Unter der Annahme, daß sich der Wasserdampf wie ein ideales Gas verhält, läßt sich sein chemisches Potential so schreiben (26):

$$\mu_{H_2O} = \mu_O + kT \cdot \ln(P_{H_2O}) \quad (II.4.10)$$

wobei P_{H_2O} = der Partialdruck des Wasserdampfes und μ_O eine schwach temperaturabhängige Funktion ist.

Um eine Gleichung für die chemisch unterstützte langsame Rißausbreitung zu schreiben, muß nun die Energieschwelle ΔG_O in der Gl. (II.3.12) geändert werden; beim Einsetzen der Gl. (II.4.9) und (II.4.10) ergibt sich:

$$v = A_O T^{m'} (\Gamma_{H_2O})^n \exp \left(\frac{-\Delta G_O' + \Gamma_m}{kT} \right) \sinh \left(\frac{W(\sigma_i) - \Gamma_m}{kT} \right) \quad (II.4.11)$$

wobei $\Delta G_O'$ = freie Energieschwelle für die chemische Reaktion und $T^{m'}$ gegenüber T^m die Funktion μ_O mit umfaßt. Der Unterschied zwischen den Gl. (II.3.12) und (II.4.11) besteht offenbar darin, daß in der letzteren der Vorfaktor mit dem Term $(P_{H_2O})^n$ multipliziert wird. Daraus erfolgt, daß sich die (v, K_I) - Kurven bei unterschiedlichen Partialdrücken des Wasserdampfes parallel verschieben. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen für den Fall der Wasserkorrosion von Glas, wie schon im Abschnitt II.2 (Abb. 4) gezeigt wurde, überein.

In der vorliegenden Abhandlung liegt im Vordergrund die Absicht, die effektiven Aktivierungsenthalpien für die langsame

Rißausbreitung in Aluminiumoxidkeramik zu ermitteln, sowie ihre Abhängigkeit von der äußeren mechanischen Beanspruchung zu untersuchen.

Man kann, wie üblich, die Gl.(II.4.7) mit Hilfe von

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ umschreiben:

$$v = A_0 T^m \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_0 + \Gamma_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\left(\frac{2V^*}{\sqrt{\pi}\rho_c} K_I - \Gamma_m\right)}{kT}\right) \quad (\text{II.4.12})$$

Aus einer Arrheniusdarstellung des natürlichen Logarithmus der Größe v/T^m resultiert:

$$\left. \frac{\delta \ln(v/T^m)}{\delta (1/T)} \right|_{K_I} = \frac{-\Delta H_0 + \Gamma_m}{k} + \left(\frac{2V^* K_I / \sqrt{\pi}\rho_c - \Gamma_m}{k} \right) \coth\left(\frac{2V^* K_I / \sqrt{\pi}\rho_c - \Gamma_m}{kT} \right) \quad (\text{II.4.13})$$

Der Parameter m kann empirisch bestimmt werden, d.h., man kann versuchsweise suchen, welcher Wert von m die beste Anpassung an eine Gerade in der Arrheniusdarstellung liefert.

Wie im Kapitel V an Hand der experimentellen Ergebnisse gezeigt wird, ist $\coth\left(\frac{2V^* K_I / \sqrt{\pi}\rho_c - \Gamma_m}{kT}\right) \approx 1$.

Ergibt sich dann:

$$\left. \frac{\delta \ln(v/T^m)}{\delta (1/T)} \right|_{K_I} = \frac{-\Delta H_0 + 2V^* K_I / \sqrt{\pi}\rho_c}{k} = - \frac{\Delta H_{\text{eff}}}{k} \quad (\text{II.4.14})$$

$$\text{wobei:} \quad \Delta H_{\text{eff}} = \Delta H_0 - (2V^* / \sqrt{\pi}\rho_c) K_I \quad (\text{II.4.15})$$

die effektive Aktivierungsenthalpie ist.

Aus der Abhängigkeit der Größe ΔH_{eff} von K_I kann man $(2V^* / \sqrt{\pi}\rho_c)$ bestimmen; bei Vorgabe von ρ_c (Dimension der Prozesszone) ist es möglich, das Aktivierungsvolumen V^* zu ermitteln.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens V^* bieten die (v, K_I) - Kurven für verschiedene Temperaturen.

Die Steigung einer (v, K_I) - Kurve liefert.

$$\left. \frac{\delta \ln v}{\delta K_I} \right|_T = \frac{2V^* \sqrt{\pi \varphi_c}}{kT} + \frac{1}{k} \cdot \frac{\delta \Delta S(K_I)}{\delta K_I} \quad (\text{II.4.15})$$

Hier wurden $V^* = \text{const.}$, $\varphi_c = \text{const.}$ und $\Delta H_0 = \text{const.}$ gesetzt. Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, daß die Aktivierungsentropie ΔS , d.h., der Vorfaktor der Gl. (II.4.12), belastungsabhängig sein kann. Wenn diese Abhängigkeit nicht existiert bzw. sehr klein ist, kann man V^* direkt aus der Steigung der (v, K_I) -Kurve bestimmen.

Eine ausführliche Diskussion der hier abgeleiteten Gleichungen im Zusammenhang mit den ermittelten experimentellen Ergebnissen an den untersuchten Aluminiumoxidkeramiken wird am Schluß dieser Abhandlung durchgeführt.

Abschließende Bemerkung: das oben dargelegte atomistische Modell stellt eine stark idealisierte Beschreibung dar, die in der Verwendung der Boltzmann-Konstante k und der Plank'schen Konstanten h zum Ausdruck kommt. Zur Auswertung der makroskopischen Messungen an den kompliziert aufgebauten polykristallinen Werkstoffen erscheint es sinnvoller, k durch die Gaskonstante R zu ersetzen; die Aktivierungsenthalpien werden dann in kJ/mol angegeben.

III - VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

III. 1. - Bruchmechanik des Doppeltorsionsverfahrens.

Die Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor K_I wurde an Doppeltorsionsproben bei konstanter Belastung gemessen. Dieses Prüfverfahren bei dem ein stationärer Zustand des Rißfortschrittes möglich ist und das sich deswegen zur Untersuchung der langsamen Rißausbreitung sehr gut eignet, wurde 1966 von Outwater und Gerry (59) vorgeschlagen. In den folgenden Jahren wurde das Verfahren insbesondere durch die Arbeiten von Kies und Clark (60), McKinney und Smith (61) und Evans (62) allmählich verbessert und schon auf mehrere Werkstoffe wie Glas (60,63-65), Stahl (63), Aluminiumlegierung (77), Eisen (66), Graphit (67), PMMA (68), Zement (69), Al_2O_3 (62,65,70), Si_3N_4 (71-73,75), SiC (73,74), usw. angewandt worden.

Der überwiegende Teil der an keramischen Werkstoffen bestimmten (v, K_I) -Kurven sind an Doppeltorsionsproben (kurz DT-Proben) gewonnen worden. Diese Bevorzugung des DT-Verfahrens hat folgende Gründe:

- i - Zur Ermittlung der Spannungsintensität K_I ist eine Rißausmessung nicht notwendig, weil K_I unabhängig von der Rißlänge a ist.
- ii - Die Rißgeschwindigkeit kann ebenso direkt ohne Rißausmessung bestimmt werden.
- iii - Die Messungen lassen sich rechnerisch einfach auswerten und das Torsionsmoment kann durch Druckkräfte in die Probe eingeleitet werden und ermöglicht somit einen relativ einfachen Versuchsaufbau.
- iv - Mit diesem Verfahren läßt sich nicht nur die unterkritische Rißausbreitung sondern auch der katastrophale Bruch bestimmen. Man kann von natürlichen, durch langsame Rißausbreitung erzeug-

ten Rissen ausgehen, braucht diese jedoch nicht ausmessen, da K_I nicht von der Rißlänge abhängt.

Aus den Gründen i und ii eignet sich das Verfahren besonders für Messungen bei höheren Temperaturen (76).

Bei näherer Betrachtung stellt sich aber die theoretisch wie experimentell als einfach geltende DT- Probe als kompliziert heraus. Es hat sich gezeigt, daß nur bei großen experimentellen Geschick und nur unter besonderen Voraussetzungen, was die Proben-gestaltung anbelangt, einigermaßen vertrauenswürdige Ergebnisse erwartet werden können. Mehrere Arbeiten und Überblicksartikel sind in den letzten Jahren in der Fachliteratur erschienen, die das Verfahren kritisch analysieren und Vorschläge für Vertrauens-würdige Messungen bringen. Hervorzuheben sind insbesondere die Arbeiten von Cutwater et al (77), Fuller (78), Pletka et al (79), Richter (80) und Li et al (81).

In Abb. 9 ist die typische Geometrie einer DT- Probe zu sehen. Sie besteht aus zwei flachen Balken der Breite $W/2$, von denen jeder durch ein Kräftepaar belastet und dadurch tordiert wird. Die Belastung der Probe kann in einer Vierpunkt- oder "Quasi"- Drei-punktanordnung erfolgen. In der Mitte der Probe befindet sich eine schmale gesägte Kerbe der Länge a_0 , die sich durch die Verdrehung der beiden Balken nach hinten austreitet.

Zur Stabilisierung der Rißausbreitungsrichtung bringt man üblicherweise eine Führungsfurche längs der Mitte der Probenunter-seite an. Dadurch werden aber die Spannungsverhältnisse in nicht überschaubarer Weise verändert (82). Bei präziser Probenherstellung und exakter Justierung der Krafteinleitung kann auf die nicht unproblematische Führungsfurche verzichtet werden (80). Für die in dieser Abhandlung durchgeführten Messungen hat sich der Autor für die Dreipunktbelastungsanordnung und für Proben ohne Führungsfurche entschieden. Die Gründe hierfür werden im nächsten Abschnitt (III.2) diskutiert.

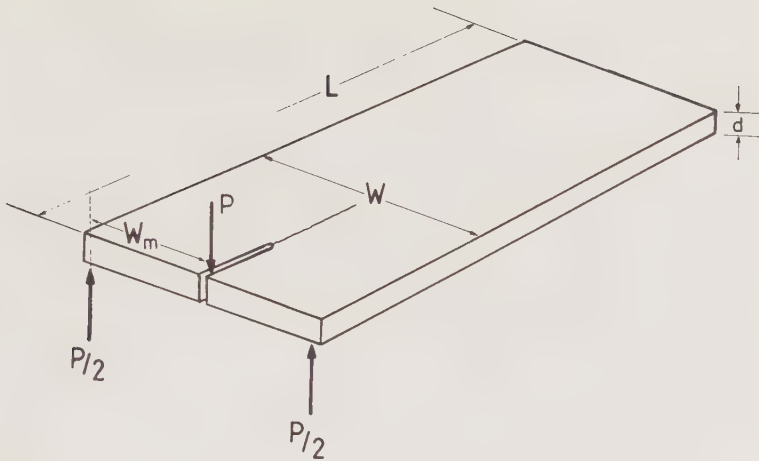


Abb. 9 - Geometrie und Belastungsanordnung einer Doppeltorsionsprobe.

Als Modell für die Belastung einer DT - Probe wird die simultane Torsion zweier gleichartiger, rechteckiger Balken der Länge a betrachtet, wobei a identisch mit der Rißlänge sein soll. Die Enden der beiden Balken sollen fest eingespannt sein. Gemäß der Festigkeitslehre (83) kann die Berechnung der Spannungsverteilung u. der Formänderung bei Torsion nur für zylindrische Stäbe mit kreis- und kreisförmigen Querschnitten elementar durchgeführt werden, weil nur bei diesen die Navier'sche Annahme des Ebenbleibens des Querschnittes tatsächlich zutrifft. Bei anderen Querschnitten (Ellipse, Rechteck, Dreieck, usw.) muß deren Verwölbung nach der Theorie von de Saint-Venant (83) berücksichtigt werden. Diese Tatsache bringt eine wesentliche Komplizierung der Gleichungen mit sich und in den meisten Fällen ist nur eine Näherungslösung möglich.

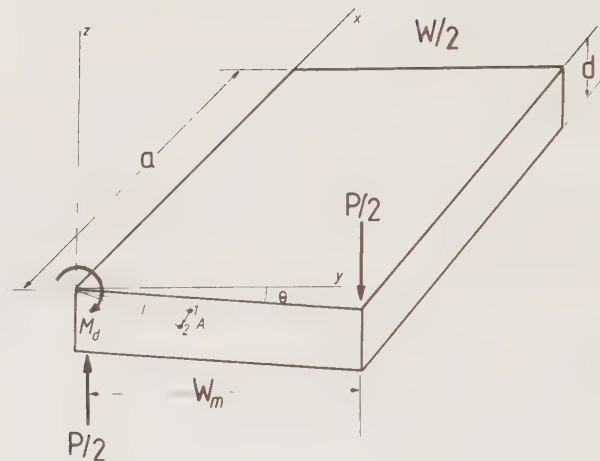


Abb. 10 - Tordierung eines Balkens mit rechteckigem Querschnitt.

In der Abb. 10 ist die Tordierung eines rechteckigen Balkens dargestellt. Dieser Balken stellt die Hälfte einer DT- Probe dar, wobei die Balkenlänge gleich mit der Länge des Risses ist. Unter der Wirkung eines Drehmoments $M_d = (P/2) \cdot W_m$ wird der Balken tordiert. Ein Punkt A (x, y, z) in einem beliebigen Querschnitt wird dann durch eine Schubspannung von Position 1 bis zur Position 2 verschoben. θ ist der Verdrehungswinkel und $\vartheta = \theta/a$ ist die Drillung (oder spezifischer Verdrehungswinkel) des Balkens.

Eine Näherungslösung für den Rechteckquerschnitt ist von Szabó(83) vorgeschlagen worden; diese führt bei einem schmalen Rechteck zu:

$$M_d = G \cdot J_T \cdot \vartheta \quad (\text{III.1.1})$$

wobei G = Schubmodul und

$$J_T = \frac{d^3 W}{6} \left(1 - \frac{384}{\pi^5} \frac{d}{W} \tanh \frac{\pi W}{4d} \right) \quad (\text{III.1.2})$$

der Drillwiderstand oder das Torsionsträgheitsmoment ist.

Man kann auch schreiben

$$M_d = \frac{G \cdot 9 \cdot d^3 \cdot W}{6} \cdot \xi \quad (\text{III.1.3})$$

wobei $\xi = 1 - \frac{384}{\pi^5} \frac{d}{W} \tanh \frac{\pi W}{4d}$ als eine Korrekturfunktion für die Probengeometrie betrachtet werden kann.

Dieser eben geschilderten Lösung liegt zugrunde, daß die bei der Torsion auftretende Verwölbung nicht behindert wird; in diesem Fall erfolgt die Aufnahme des äußeren Torsionsmomentes allein durch Schubspannungen. Bei den DT- Proben ist das gengenommen nicht der Fall. Die Verdrehung jeder Hälfte wird von der restlichen noch nicht gebrochenen Probe behindert. Es läßt sich eine Analogie mit dem Fall von Torsion mit behinderter Verwölbung (83,84) entwickeln, bei dem neben den Schubspannungen auch Normalspannungen auftreten (man spricht auch von "Wölbkrafttorsion"). Wegen der damit verbundener mathematischen Schwierigkeiten gibt es nur Näherungslösungen für einige praktische Belastungsfälle und Querschnitte. Eine Lösung des Problems der Wölbkrafttorsion eines schmalen rechteckigen Balkens ist von Timoshenko (84) entwickelt worden und gibt für den Verdrehungswinkel:

$$\theta = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq a \leq \eta W/2 \\ \frac{M_d}{G \cdot J_T} \left(a - \frac{\eta W}{2} \right) & \text{für } a > \eta W/2 \end{cases} \quad (\text{III.1.4})$$

wobei η ein von der Geometrie und der Querkontraktionszahl abhängiger Faktor ist. Die Gl. (III.1.4) besagt, daß der Drehwinkel bei Wölbbehinderung so abnimmt, als ob die wirkliche Stablänge um einen Bruchteil der größeren Querschnittseite kleiner werden würde. Dieser Effekt wurde bei den bisherigen theoretischen Ansätzen für die Nachgiebigkeiten der DT- Probe nicht berücksichtigt; seine Größe wird im Zusammenhang mit experimentellen Ergebnissen im Abschnitt III.2 diskutiert.

Aus der Abb. 10 ist es zu entnehmen:

$$\theta \approx \tan \theta \approx z/w_m \quad (\text{III.1.5})$$

Bei der Zusammensetzung dieser Gleichung mit den Gl.(III.1.1), (III.1.2), (III.1.3) und (III.1.4) ergibt sich für die Nachgiebigkeit ("Compliance") C^* dieser Probengeometrie:

$$C^* = z/P = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq a \leq \eta w/2 \\ \frac{3 w_m^2}{G w d^3 \xi} \left(a - \eta \frac{w}{2} \right) & \text{für } a > \eta w/2 \end{cases} \quad (\text{III.1.6})$$

C^* ist ein nur durch die Torsionsbeanspruchung bedingte Nachgiebigkeit. Der Überlagerter ist eine Biegebeanspruchung, die näherungsweise durch eine konstante Nachgiebigkeit C_0 gekennzeichnet ist, so daß für die Gesamtnachgiebigkeit C gilt:

$$C = \begin{cases} C_0 & \text{für } 0 \leq a \leq \eta w/2 \\ C^* + C_0 & \text{für } a > \eta w/2 \end{cases} \quad (\text{III.1.7})$$

In der üblichen Schreibweise ergibt sich dann für $a > \eta w/2$:

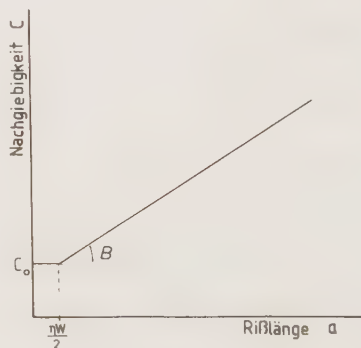
$$C = B \left(a - \eta w/2 \right) + C_0 \quad (\text{III.1.8a})$$

wobei

$$B = 3 w_m^2 / G w d^3 \xi \quad (\text{III.1.8b})$$

eine von der Geometrie und von dem Schubmodul abhängige Konstante ist. Die Darstellung dieser Gleichung ist in Abb. 11 zu sehen.

Abb. 11 - Nachgiebigkeit C einer DT- Probe in Abhängigkeit der Rißlänge a .



Die Konstante B wird also entweder analytisch oder experimentell durch die sogenannte Nachgiebigkeitskalibrierung ("Compliance Calibration") bestimmt.

Mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik kann man nun den das Spannungsfeld im Bereich um die Rißspitze beschreibenden Spannungsintensitätsfaktor K_I für diese Probengeometrie bestimmen. Irwin (85) zeigte:

$$G = \frac{P^2}{2d} \cdot \frac{dC}{da} \quad (\text{III.1.9})$$

wobei G = Energiefreisetzungsrate, P = äußere Kraft, d = Dicke der Probe, C = Nachgiebigkeit und a die Rißlänge ist.

Gl.(III.1.8) ergibt dann:

$$G = \frac{P^2}{2d} \cdot B \quad (\text{III.1.10})$$

Irwin (85) zeigte auch, daß der Zusammenhang zwischen G und K_I gemäß

$$G = K_I^2 / E \quad (\text{III.1.11})$$

für ebenen Spannungszustand (ESZ) gegeben ist, wobei E der Elastizitätsmodul ist ⁺).

Aus Gl. (III.1.10) und Gl (III.1.11) folgt:

$$K_I = P \left(\frac{E}{2d} \cdot B \right)^{1/2} \quad (\text{III.1.12})$$

Wie man sieht, bedingt der lineare Zusammenhang zwischen Rißlänge und Nachgiebigkeit, daß der Spannungsintensitätsfaktor unabhängig von der Rißlänge wird. Diese Eigenart der DT- Probe ermöglicht auch bei hohen Temperaturen (76,81) oder unter Einfluß

⁺)Der Grund warum der Bruchmodus I und der ESZ für DT- Proben angenommen werden, wird im Abschnitt III.2 diskutiert.

eines feindlichen Umgebungsmediums ohne direkte Beobachtung der Rißverlängerung die Messung der Rißgeschwindigkeit bei konstanter Belastung.

Es sind grundsätzlich zwei Versuchsführungen bei dieser Probengeometrie möglich: die Konstante - Last - Methode (KLM) und das Relaxationsverfahren(RV). In dieser Arbeit wurde in Hinblick auf die Messungen bei hohen Temperaturen die KLM gewählt; überdies ist beim RV keine stationäre Rißausbreitung erzielbar. Die Gl.(III.1.8a) kann auch so geschrieben werden:

$$z = [B(a - \eta W/2) + C_0] \cdot P$$

Differentiation nach der Zeit ergibt:

$$\dot{z} = [B(a - \eta W/2) + C_0] \cdot \dot{P} + BP \dot{a}$$

Für $P = \text{const.}$ ergibt sich dann für die Rißgeschwindigkeit $v = \dot{a}$:

$$v = \dot{z} / B \cdot P \quad (\text{III.1.13})$$

Bei der KLM bringt man eine konstante Belastung auf die Probe auf und registriert den Weg z (Verschiebung der Lastangriffspunkte) über die Zeit. Für jeden Lastwert ergibt sich eine bestimmte Rißgeschwindigkeit, und aus den Gl (III.1.12) und (III.1.13) erhält man nun einen Punkt der (v, K_I) - Kurve.

III. 2 - Diskussion des Verfahrens

Für die Einarbeitung in der Meßmethode sowie die Beurteilung von den schon von anderen Autoren (78,79,80,81) diskutierten Einflußfaktoren sind mehrere Versuche an einer Universalprüfmaschine (Fa. Instron, Modell A 1114) durchgeführt worden. Alle diese Experimente wurden an dem von der Firma Rosenthal-Technik AG zur Verfügung gestellten Material Stemalox A-18 realisiert. Es handelt sich um ein Aluminiumoxid der Zusammensetzung 98% Al_2O_3 , 1,26% SiO_2 , 0,71% MgO und Spuren ($< 0.01\%$) von CaO . Dieses Material zeigt eine mittlere Korngröße von ca. $4\mu\text{m}$, eine Dichte von $3,85 \text{ g/cm}^3$ und ein E-Modul bei Raumtemperatur von 355 GN/m^2 .

Die Probenabmessungen betragen in mm: $W = 22$, $L = 60$ und $d = 1,85$.

Folgende Punkte sind näher untersucht worden:

- i - Genauigkeit der Belastungsanordnung,
- ii- Übereinstimmung der Nachgiebigkeitskalibrierung mit der analytisch bestimmten Konstante B,
- iii- Probenabmessungen
- iv- Rißfrontkrümmung,
- v - Einfluß der Führungsfurche.

zu i -

Eine sehr wichtige Rolle bei der Anwendung der DT- Proben spielt die genaue Symmetrie der Belastungsanordnung. Hierfür muß eine präzise symmetrische Justierung der Auflage- und Lastangriffspunkte relativ zur Probe mit dem ebenfalls genau in der Mitte befindlichen künstlichen Anriß erreicht werden. Wie empfindlich diese Justierung ist, kann man aus der Abb. 12 entnehmen. Die Proben sind unter "Quasi"- Dreipunktbelastungsanordnung bean-

sprucht worden; die obere Kugel war direkt auf dem Sägeschnitt der Kerbe aufgesetzt (hierzu siehe Abb.13 und entsprechende Erklärung).

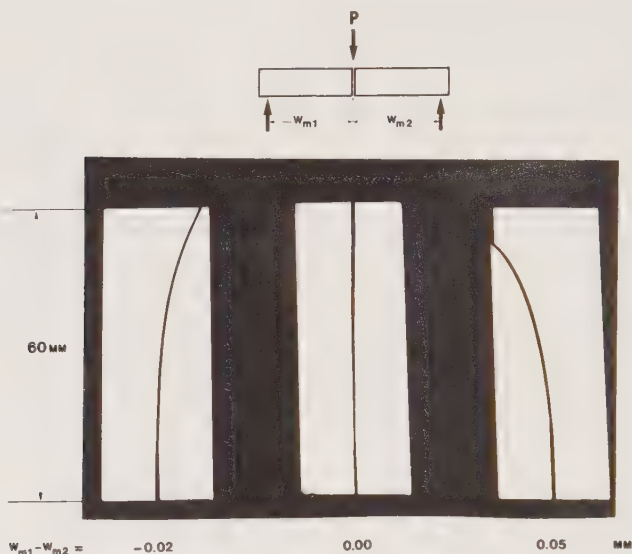


Abb. 12 - Empfindlichkeit der Richtung der Rißausbreitung von der Positionierung der Lastangriffspunkte.

Um eine präzise symmetrische Justierung zu erreichen, muß sich der Sägeschnitt möglichst genau in der Probenmitte befinden. Wie man in Abb. 12 erkennt, können schon geringfügige Abweichungen von ca. 0,05 mm den Riß sehr stark aus der Mitte ablenken. Mit einer präzisen Justierung ist es durchaus möglich, an diesem Probenmaterial auch ohne Führungsfurche einen mittigen Rißverlauf zu erreichen.

Um an den DT- Proben die langsame Rißausbreitung messen zu können, müssen die Proben zunächst angerissen werden, sonst würde man scheinbar höhere K_I - Werte finden, Dieses Anreißen kann relativ leicht in der Verformungsmaschine nach der sogenannten "pop-in" - Methode (86) erreicht werden; Vorversuche zeigten, daß nur bei einer geradlinigen Ausbreitung des Ausrisses vom Sägeschnitt aus ein symmetrischer Rißverlauf zu erzielen ist.

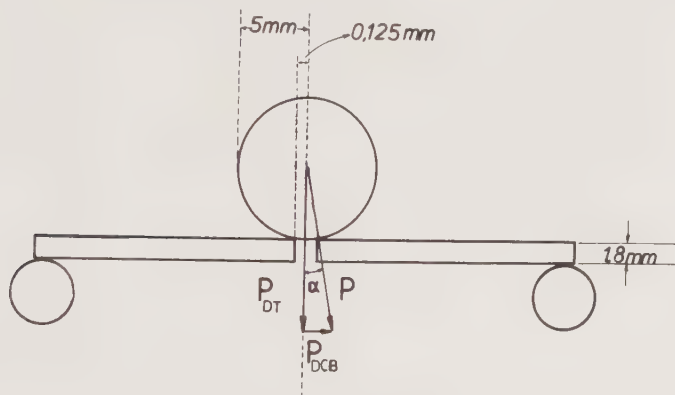


Abb. 13 - Kraftkomponentenbildung bei der "Quasi"- Dreipunktbelastungsanordnung.

Wie schon gesagt wurde, man kann die Belastung an den DT- Proben nach der Vierpunkt- oder "Quasi"- Dreipunktbelastungsanordnung aufbringen. Ihrer Einfachheit wegen, insbesondere in Hinblick auf die Messungen bei hohen Temperaturen, wurde für die geplanten Untersuchungen die letzte vorgezogen. Das Problem besteht darin, daß neben der senkrechten Kraftkomponente P_{DT} auch eine waagerechte Kraftkomponente P_{DCB} [†]) auftritt, wie man aus der Abb.13

[†]) DCB - aus dem Englischen: "double cantilever beam", eine Probengeometrie bei der die Richtung der Krafteinleitung senkrecht zu der Rißfrontebene ist.

erkennen kann. Mit einer einfachen Rechnung kann man jedoch zeigen, daß der Einfluß in dem Fall der hier angewandten Dimensionierung der oberen Kugel und der Kerbbeite vernachlässigbar ist. Mit einer Kugel mit Durchmesser von 10mm und einer gesägten Kerbe mit einer Breite von 0,25mm ergibt sich:

$$\begin{aligned} P &\approx P_{DT} \\ P_{DCB} &= P \sin \alpha = 0,025 P_{DT} \quad (\alpha \approx 1,4^\circ) \quad (\text{III.2.1}) \end{aligned}$$

Man weiß, daß für die DCB - Proben gilt (76):

$$K_{DCB} = \frac{P_{DCB}}{d.w^{3/2}} \quad (9,75 a + 3,415W) \quad (\text{III.2.2})$$

d.h., für die DCB - Komponente ist der K_I - Faktor von der Reißlänge a abhängig. Ein Vergleich von beiden K_I - Faktoren in der Mitte der Probenlänge liefert:

$$K_{DCB} / K_{DT} \approx 0,03 \quad (\text{III.2.3})$$

Ein paar Messungen sind auch mit der Vierpunktbelastungsanordnung durchgeführt worden, und es war tatsächlich kein merklicher Unterschied zu beobachten; dieser Unterschied, wie man aus der Gl. (III.2.3.) entnehmen kann, bleibt sicherlich innerhalb der Streuung der Meßwerte, die ca. 4% beträgt.

zu ii -

Wie schon von mehreren Autoren berichtet wurde (63,64, 67,87) ist der Wert der analytisch bestimmten Konstante B oft größer als der durch die Nachgiebigkeitskalibrierung ermittelte Wert. Um dies zu untersuchen, sind Messungen durchgeführt worden, die in Abb.14 aufgetragen sind.

Dabei wurde auf der Ordinate das Produkt $C \cdot d^3$ aufgetragen, um die Schwankungen in der Probendicke unterschiedlicher Proben zu berücksichtigen. Wie man sehen kann, sind die Steigungen der

beiden Geraden - die obere für Proben mit Sägeschnitt (0,25mm breit) und die untere für Proben mit natürlichen Anriß - kleiner als der theoretische Wert, der $B = 1,8466 \times 10^{-5} \text{ N}^{-1}$ beträgt.

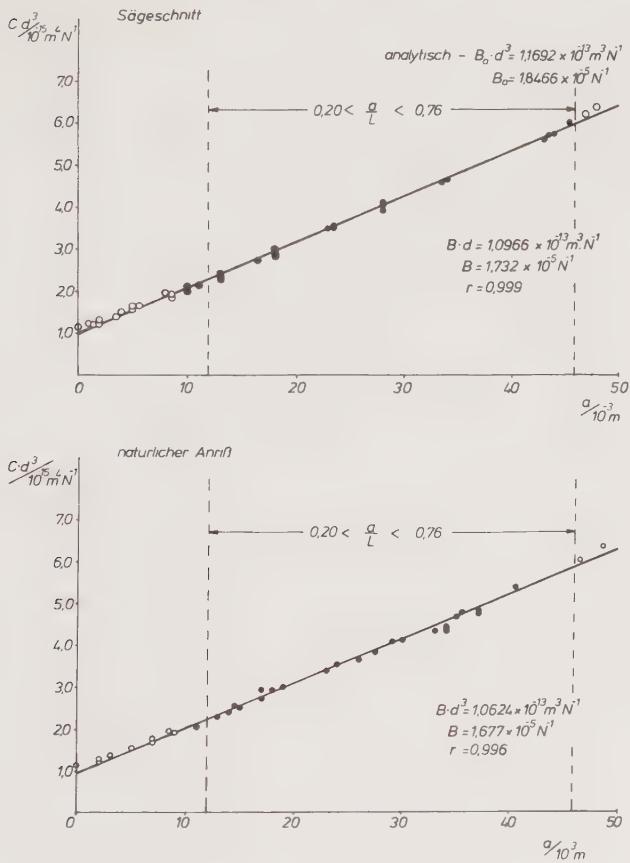


Abb. 14 - Nachgiebigkeitskalibrierung der DT- Proben. Oben für Proben mit Sägeschnitt und unten für Proben mit natürlichem Anriß.

Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die Rißfrontkrümmung (hierzu siehe Kommentar zu iv) zurückzuführen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Steigung der Gerade für Proben mit natürlichen Anriß noch kleiner als die für Proben mit Sägeschnitt ist; der Grund dafür liegt vermutlich an einem Reibungseffekt zwischen den beiden Probenhälften.

Wie man auch sehen kann, liegen die Meßpunkte in dem Bereich von kürzeren Rißlängen etwas höher als die Gerade; dieser Effekt hängt mit der Wölbkrafttorsion zusammen und ist nach Gl.(III.1.8a) zu verstehen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie bzw. Probenmaterial beträgt $\eta = 0,2$ (84), d.h. dann, daß für $0 \leq a \leq 2,2\text{mm}$ $C = C_0$ gilt.

Für die Auswertung der Steigung der beiden Geraden aus der Abb. 14 sind nur die Werte in Betracht gezogen, die innerhalb des Bereiches $0,2 \leq a/L \leq 0,76$ liegen (gefüllte Punkte); dieser ist der sogenannte "konstante K_I - Bereich" (hierzu siehe Kommentar zu iii); außerhalb dieses Bereiches erkennt man eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf (leere Punkte).

Angesichts der Tatsache, daß sich für Proben mit natürlichem Anriß ein kleinerer Wert für B ergibt, will der Autor vorschlagen, bei den DT- Proben immer die Nachgiebigkeitskalibrierung durchzuführen. Erst mit der daraus ermittelten Konstante B soll man den Faktor K_I nach der Gl.(III.1.12) und die Rißgeschwindigkeit nach der Gl.(III.1.13) bestimmen, andernfalls wird der K_I - Wert überschätzt bzw. die Rißgeschwindigkeit unterschätzt^{*)}. Dafür ist es

^{*)} Im hier vorliegenden Fall, beträgt der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentellen Wert von B ca. 9%; dies würde eine Überschätzung des K_I -Werts von 3% bzw. einer Unterschätzung von 9% der Rißgeschwindigkeit, was eine parallele Verschiebung der (v, K_I) - Kurve ergeben würde.

dann notwendig, den E- Modul experimentell zu bestimmen. In dieser Arbeit sind die elastischen Konstanten der beiden Aluminiumoxidsorten dynamisch nach der Schwingungsmethode (88) (hierzu siehe Abschnitt IV.1) gemessen worden.

zu iii -

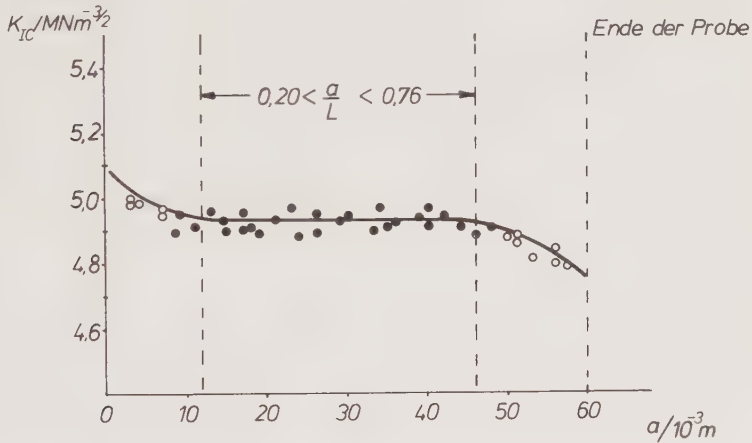


Abb. 15 - K_{IC} - Messungen an DT- Proben in Abhängigkeit von der Rißlänge. Probenmaterial: Stomalox A-18 (98%-iges Al_2O_3). Im mittleren Bereich (volle Kreise) ergibt sich ein Mittelwert $K_{IC} = 4,9 \text{ MN.m}^{-3/2}$

Mittels der Methode der finiten Elemente hat man gezeigt (90, 91), daß der K_I - Faktor tatsächlich nur innerhalb eines bestimmten Rißlängegebietes konstant ist. Die Größe dieses Bereiches nimmt mit wachsendem L/W - Verhältnis zu. Nach Trantina (90) wird dieser Bereich begrenzt durch

$$0,55 W \leq a \leq L - 0,65 W$$

Für die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie ($L/W = 2,727$) ergibt sich nun:

$$0,20 \leq a/L \leq 0,76$$

was ca. 57% der gesamten Probenlänge bedeutet. Um diese Berechnung prüfen zu können sind auch K_{IC}^+ - Messungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Abb. 15 dargestellt sind. Für diese Messungen wurden die gekerbten Proben zunächst angerissen, nach dem Entlasten wurden die entstandenen Rißlängen in Lichtmikroskop vermessen. Der eigentliche K_{IC} - bzw. $K_{I\max}$ - Versuch fand dann bei einer Querhauptgeschwindigkeit von 0,1 cm/min statt. Diese Meßmethode, die zunächst von Bruce und Koepke (86) vorgeschlagen wurde, ist auch schon von anderen Autoren (79,92) angewandt worden und hat ähnliche Ergebnisse geliefert.

Die in Abb. 15 dargestellten Ergebnisse sind mit dem experimentell ermittelten Wert von B (siehe Abb. 14- unten) berechnet worden und zeigen im Bereich von $0,2 \leq L/a \leq 0,76$, abgesehen von einer Streuung von ca. 3%, einen konstanten K_{IC} - Wert. Unterhalb dieses Bereiches ist die tatsächliche Nachgiebigkeitsänderung dC/da kleiner, sodaß scheinbar größere K_{IC} - Werte berechnet werden; oberhalb von $a/L = 0,76$ gilt das umgekehrte. Während für den ersten die im Abschnitt III.1 diskutierte Wölbkrafttorsion verantwortlich ist, können bei größerer Rißlänge die nicht feste Einspannung des Probenendes und die DCB - Komponente der Dreipunktbelastung den Effekt bedingen. Messungen an kürzeren Proben bzw. Proben mit

⁺) Die in Abb. 15 dargestellten Werte sind strenggenommen keine K_{IC} - Werte. Nach Richter(29) definiert die Grenze zwischen Bereich II und III im (v, K_I) - Diagramm, also das Ende des korrosiven Einflusses, den K_{IC} - Wert. Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Stemalox A-18 bzw. A-19 bis zu einer maximalen Rißgeschwindigkeit $v \approx 10^{-2}$ m/s kein Anzeichen für den Bereich II gefunden wurde, wird in folgenden die Bezeichnung $K_{I\max}$ verwendet.

kleinerem L/W - Verhältnis haben gezeigt (79,81,82), daß dort praktisch kein konstanter Bereich existiert und deshalb sich sehr steile (v, K_I) - Kurven ergeben(12). Für das Verhältnis L/W wurde $2,5 \leq L/W \leq 4$ als optimal gefunden.

Auch die Probendicke ist ein wichtiger Faktor. In der im Abschnitt III. 1 durchgeführten Analyse wurde gezeigt, daß der Balkenquerschnitt möglichst schmal sein muß, um die Lösung von Szabó (83) und Timoshenko (84) anwenden zu können; dies bedeutet: $d/W \leq 0,1$. Da außerdem die Probendicke quadratisch in die Gleichung für den K_I - Wert eingeht, sind die Abweichungen von der Planparallelität möglichst klein zu halten.

zu iv -

Im Gegensatz zu DCB - Proben mit durchgehenden Rissen zeigen die DT- Proben eine gekrümmte Rißfront; in Abb. 16 ist die Rißfront an der Bruchfläche einer DT- Probe aus Stemalox A-18 zu sehen, die bei Raumtemperatur gebrochen wurde.

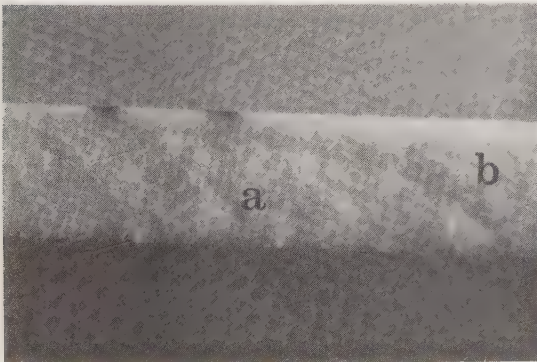


Abb.16- Rißfrontgeometrie an einer DT - Probe aus Stemalox A-18. (a) langsame Rißausbreitung (b) schneller Bruch.

Um die Rißfront sichtbar zu machen, vergrößert man den Riß zunächst langsam bis zu einer beliebigen Rißlänge, bei der man dann die Probe entlastet. Der Restbruch soll nun katastrophal erfolgen.

Da der Bereich (a), der dem langsamen Bruch entspricht, praktisch nur interkristallinen Bruch umfaßt, während der Bereich (b) einen sehr großen Anteil an transkristallinen Bruch aufweist, läßt sich die Grenze zwischen den beiden Bereichen gut sehen. Nach der Fachliteratur (63,67,81,93,94) soll die Rißgeometrie werkstoffspezifisch und unabhängig von der Rißlänge sein. um die Abhängigkeit der Form der Rißfront von der Rißlänge und von der Rißgeschwindigkeit zu untersuchen, sind mehrere Versuche an dem Material A-18 durchgeführt worden. Bei diesem Versuch wurde festgestellt:

- keine Abhängigkeit der Rißfrontkrümmung von der Rißlänge, insbesondere im Bereich $0,20 \leq a/L \leq 0,76$. Außerdem wurde in mehreren Versuchen die (konstante) Rißgeschwindigkeit nicht nur nach Gl.(III.1.12) bestimmt, sondern auch durch direkte Messung der in der Zeit Δt beobachteten Rißverlängerung a : beide Werte unterscheiden sich um maximal 4%. Dies kann als weitere Bestätigung für eine konstante Rißfrontkrümmung angesehen werden.
- kleine Veränderungen der Rißfrontgeometrie wurden nur bei sehr kurzen Rissen ($a/L < 0,2$) oder für fast katastrophale Rißausbreitung ($v \approx 10^{-2}$ m/s) beobachtet; beide Male wies die Rißfront eine kleinere Krümmung auf.
- eine sehr starke Änderung wurde andererseits bei Proben mit einer Führungsfurche beobachtet (hierzu siehe Kommentar zu v).

Die Auswirkung der Rißfrontkrümmung bei den DT- Proben ist noch sehr umstritten. Ihre Existenz ist auf die inhomogene Spannungsverteilung entlang der Rißfront zurückzuführen. In der Rißfrontebene herrschen oben Druck- und unten Zugspannungen. Dies bedeutet, daß die Rißgeschwindigkeit, gemessen senkrecht zur Rißfront, und der zugehörige Spannungsintensitätsfaktor längs der

Rißfront nicht konstant sind, sondern vom Ort abhängen. In Abb. 17 ist die Komponentenzerlegung der Rißgeschwindigkeit dargestellt.

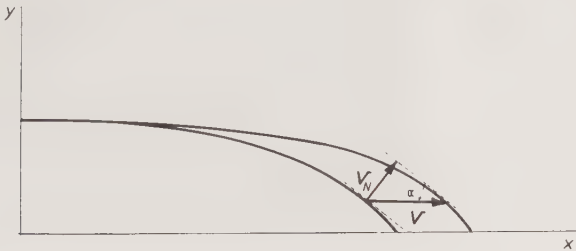


Abb. 17 - Rißgeschwindigkeitskomponenten einer gekrümmten Rißfront bei einer DT- Probe.

Bei einem DT- Versuch mißt man tatsächlich die horizontale Komponente v , während die eigentliche Rißgeschwindigkeit v_N senkrecht auf der Rißfront steht. Aus diesem Grund wollen mehrere Autoren (62,93-96) die an DT- Proben gemessenen Rißgeschwindigkeiten mit einem Korrekturfaktor (kleiner als eins) multiplizieren. Eine Möglichkeit zur Korrektur wäre z.B. (62,96):

$$v_N = v \sin \alpha$$

d.h., an der Probenunterseite ist die wahre Rißgeschwindigkeit v_N maximal.

In der Literatur wurde der Versuch unternommen, Messungen an DT- und DCB- Proben zu vergleichen (62,81,94), allerdings waren die Probenwerkstoffe nicht identisch, zum Teil stammten die Messungen nicht vom selben Autor. In neueren Untersuchungen von Kríž an heißgepreßten Si_3N_4 zeigen sich jedoch bei den Messungen an Biege- und DT- Proben keine signifikanten Unterschiede. In

dieser Abhandlung wurde deswegen keine Korrektur für die experimentell bestimmten Rißgeschwindigkeiten unternommen.

Ein anderer umstrittener Punkt bei dieser Diskussion betrifft den Bruchmodus; die resultierende Rißausbreitungsrichtung bei den DT- Proben könnte eine Rißöffnungsart des Typs III charakterisieren. Evans (62) hat jedoch experimentell an Glas gezeigt, daß es sich bei dieser Probengeometrie um die Rißöffnungsart des Typs I handelt.

Zusammenfassend muß betont werden, daß eine genaue mathematische Analyse der gekrümmten Rißfront noch nicht vorgenommen wurde, die für eine zweifelfrei Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Rißgeometrien erforderlich wäre.

zu v -

Bei der Durchführung der Vorversuche hat sich gezeigt (wie schon bei dem Kommentar zu i diskutiert wurde), daß es bei einer präzisen symmetrischen Justierung der Auflage- und Lastangriffspunkte relativ zur Probe und präzise mittigen künstlichen Anriß durchaus möglich ist, eine symmetrische Rißausbreitung zu erlangen, und somit auf eine Führungsfurche zu verzichten. Außerdem ist auch schon gezeigt worden (81,82), daß die Anwesenheit einer Führungsfurche unerwünschte Effekte mit sich bringt.

Trotzdem sind einige Messungen an DT- Proben aus dem Material A-18 mit und ohne Führungsfurche realisiert worden, um deren Einfluß auf der langsamen Rißausbreitung beurteilen zu können. Im Bild 18 sind die gemäß Punkt iv markierten Rißfronten auf der Bruchfläche zweier DT- Proben zu sehen, wobei die obere ohne, die untere mit Führungsfurche versehen war.

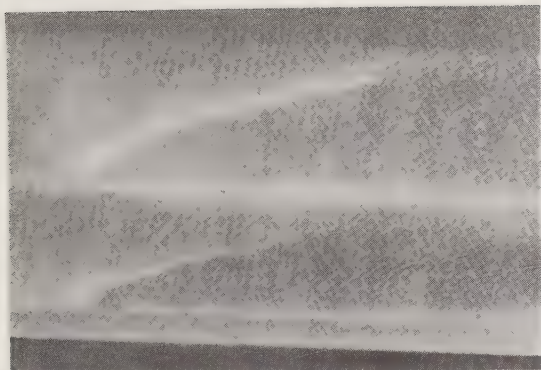


Abb. 18 - Rißfrontgeometrie im Material A-18

Oben: Probe ohne Führungsfurche; unten: Probe mit Führungsfurche.

Es ist sehr deutlich zu sehen, daß in der Probe mit der Führungsfurche der Winkel der Rißfront mit der Probenunterseite viel größer ist; dies könnte zurückzuführen sein auf die durch das Sägen hervorgerufene Schädigung des Kerbgrundes, die den Rißfortschritt erleichtert. Wie man sieht, führt das Verfahren mit Führungsfurche ein mehr oder minder unkontrollierbares Element in die Rißausbreitung ein, wodurch Materialinhomogenitäten und asymmetrische Auflageeffekte verdeckt werden können. Aus diesem Grund ist für diese Arbeit auf die Führungsfurche verzichtet und dafür die Justierung optimiert. Proben die eine starke Abweichung des mittigen Rißverlaufes aufweisen, sind für die Auswertung der Meßdaten nicht berücksichtigt worden.

III. 3 - Aufbau einer Hochtemperatur-Doppeltorsionsapparatur

Im Vordergrund des Interesses standen bei der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die langsame Rißausbreitung. Deshalb mußte eine Doppeltorsions-Verformungseinrichtung erstellt werden, die Messungen bei hohen Temperaturen gestattete. Die schematische Darstellung der dafür entworfenen Apparatur ist in Abb. 20 zu betrachten. Einen Überblick über die gesamte Meßanordnung gibt Abb. 19.

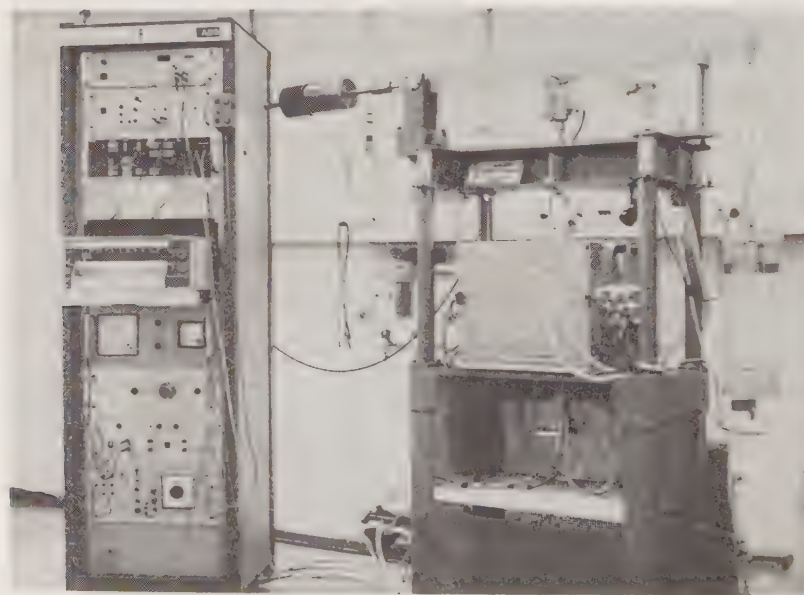


Abb. 19 - Ansicht der Meßanordnung für Doppeltorsionsversuche bei hohen Temperaturen.

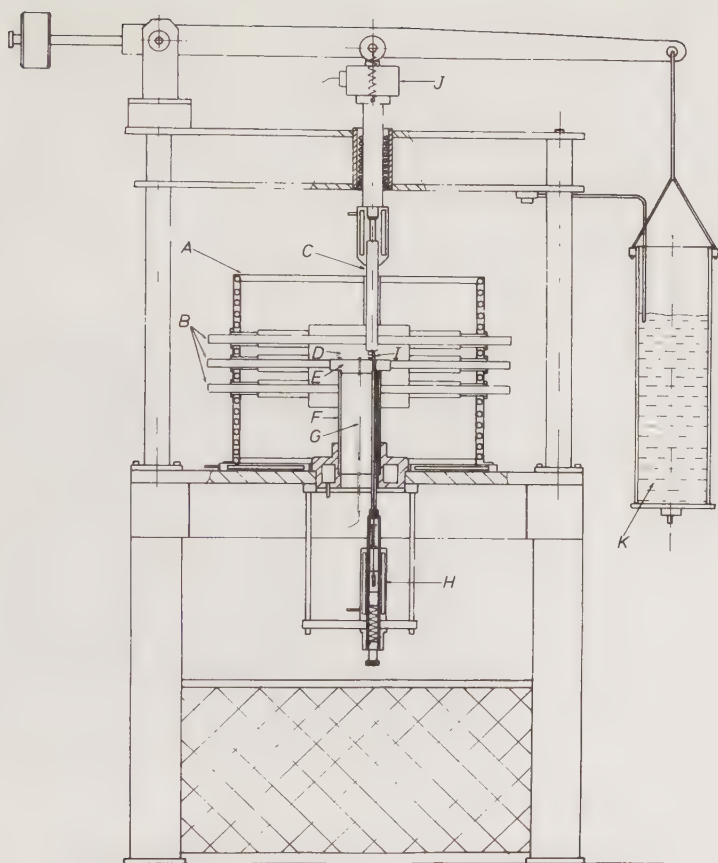


Abb. 20 - Schematische Darstellung der Apparatur für Doppeltorsionsversuche bei hohen Temperaturen.

A- Aufklappbarer Ofen; B- Heizelemente; C- Al_2O_3 - Stempel[†])
 D- DT- Probe; E- SiC- Druckplatte [‡]); F- Al_2O_3 - Rohr[†])
 G- Thermoelement ; H- Differenz - Wegmeßsystem; I - Al_2O_3 -
 Meßstange[†]); J- Kraftmeßdose; K- Wasserbehälter.

[†]) Hersteller: Fa. Haldenwanger, Waldkraiburg;

[‡]) Hersteller: Fa. Elektroschmelzwerk-Kempton.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem aufklappbaren Kastenofen, der von sieben Silit⁺) - Heizstäben mit einer Leistung von 7 kW beheizt wird und Temperaturen bis zu 1500°C erreichen kann. Die Temperaturregelung erfolgte mittels einem programmierbaren PID- Prozeßregler (Fa.Eurotherm - Mod. 6330), mit dem eine sehr gute Temperaturstabilität erreicht werden konnte, wie man aus Abb. 21 und 22 entnehmen kann.

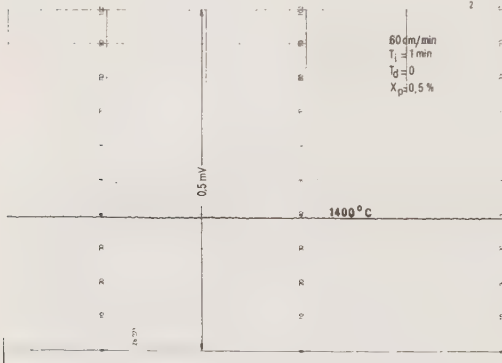


Abb. 21 - Temperaturstabilität des Ofens bei 1400°C.

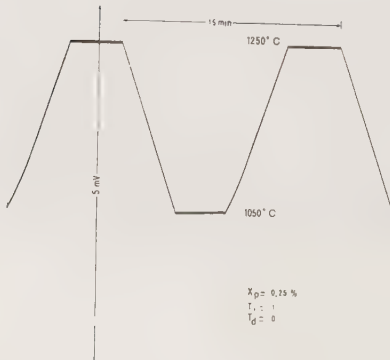


Abb. 22 - Beispiel eines Temperaturzyklus, der mit dem PID- Prozeßregler gefahren werden kann.

⁺) Fa. Sigris Elektrographit GmbH - Erlangen

Diese Temperaturstabilität ist für die Messung der gegenseitigen Verschiebung der Lastangriffspunkte von großer Bedeutung.

Der Druckstempel wird über den Hebel und den durch magnetische Zu- und Ablaufventile regelbaren Wasserstand stufenlos und stoßfrei belastet. Der Probeneinbau geschieht mit Hilfe einer Justiervorrichtung; die dadurch erreichte Belastungskonfiguration wird durch eine geringe Vorlast fixiert. Abb. 23 zeigt den Innenraum des Ofens mit einer eingebauten DT- Probe.

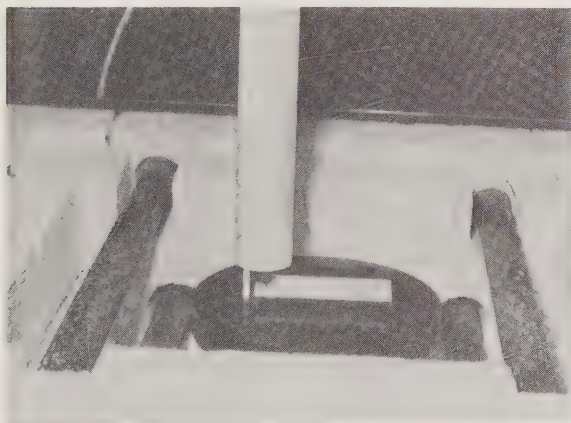


Abb. 23- Innenraum des Ofens mit eingebauter Doppeltorsionsprobe.

Die Krafteinleitung in die Probe erfolgt über SiC-Kugeln; die obere Kugel mit einem Durchmesser von 10mm wird direkt auf den Sägeschnitt gelegt. Der Druckteller besteht ebenfalls aus SiC. Die zur Bestimmung der Nachgiebigkeit erforderliche Wegmessung mittels eines induktiven Wegaufnehmers (Fa. Collins, Mod. SS-103) erfolgt zwischen dem oberen Druckstempel und dem unteren Druckteller. Der wassergekühlte Wegaufnehmer liegt unterhalb des Ofens; der Anker des Aufnehmers ist mit einer Aluminiumoxidstange verbunden, die von einer weichen Feder an den oberen Druckstempel gedrückt wird.

IV - EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

IV.1 - Allgemeine Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe

Die Zusammensetzung sowie die ermittelte Werte für den mittleren Korndurchmesser $\bar{d}$, die Dichte ρ , den E-Modul E , den Schubmodul G und die Poissons Zahl ν der beiden von der Firma Rosenthal Technik AG zur Verfügung gestellten Aluminiumoxidkeramiken sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle I

Werkstoffe	$\bar{d}$ (μm)	ρ (g/cm^3)	E^+ (GN.m^{-2})	G^+ (GN.m^{-2})	ν^+
<u>Stemalox A-18</u> 98,0 % Al_2O_3 (a) 1,26% SiO_2 0,71% MgO < 0,01% CaO	3,87	3,85	354,6	142,8	0,241
<u>Stemalox A-19</u> 99,7 % Al_2O_3 (b) $\approx$ 0,1 % SiO_2	4,71	3,89	378,2	153,0	0,236

⁺) bei 25°C

In der Abb. 24 ist als Beispiel für die Hochtemperaturmessungen der Verlauf von E und G über die Temperatur für den beiden untersuchten Materialien dargestellt. Die Messungen der elastischen Konstanten wurden dynamisch nach der Schwingungsmethode(88) mit dem Elastomat(Hersteller: Fa. Förster, Reutlingen) bestimmt. Aus Abb. 24 ist zu entnehmen, daß bis ca. 1000°C E und G , wie bereits aus früheren Messungen an Al_2O_3 bekannt(101), linear mit steigender Temperatur abnehmen. Bis zu dieser Temperatur gelten dann die Gleichungen:

(a) und (b) - siehe Fußnote nächster Seite.

$$E \text{ (GN.m}^{-2}\text{)} = E_0 - e \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{IV.1.1a})$$

$$G \text{ (GN.m}^{-2}\text{)} = G_0 - g \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{IV.1.1b})$$

wobei die Werte der Konstanten E_0 , G_0 , e und g für beide Aluminiumoxidkeramiken in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Tabelle II.

Werkstoff	E_0	G_0	e	g
A-18	356	143	4.7×10^{-2}	2.0×10^{-2}
A-19	380	154	5.0×10^{-2}	$2,2 \times 10^{-2}$

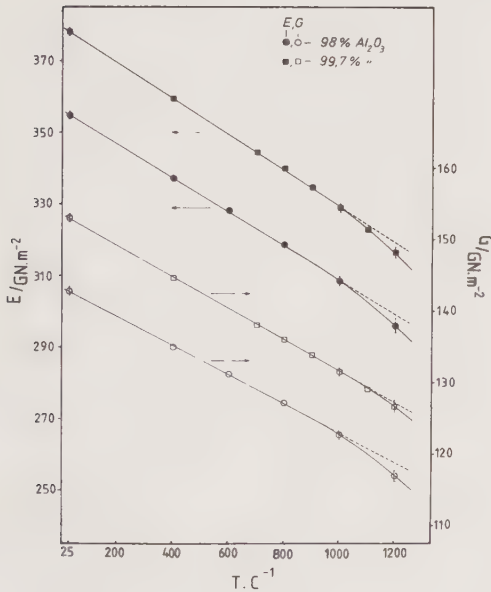


Abb. 24 - Abhängigkeit der elastischen Konstanten von der Temperatur für beide Aluminiumoxidkeramiken.

- (a)- Chemische Analyse von Frau Engelhardt durchgeführt am Institut für Werkstoffwissenschaften(Glas und Keramik) in Erlangen.
 (b)- Angabe des Herstellers.

IV. 2 - Raumtemperaturmessungen

Die $K_{I\max}$ - Messungen, die im Bereich $0,2 \leq a/L \leq 0,76$ an dem Material A-18 durchgeführt wurden (siehe Abb. 14 und III. 2), lieferten als Mittelwert aus 28 Messungen: $K_{I\max} = 4,86 \pm 0,04$ [†]) MN.m^{-3/2}. Zum Vergleich sind an dem gleichen Material Messungen an Biegeproben mit Spitzkerbe durchgeführt worden, mit dem Ergebnis: $K_{I\max} = 4,52 \pm 0,03$ MN.m^{-3/2}. Bei den Messungen an DT- Proben wurde bei $P_{\max}$ eine Rißgeschwindigkeit $v_{\max}^{DT} = v_T / P_{\max} \cdot B = 8,96 \times 10^{-3}$ m/s erreicht, wobei v_T , die Querschnittsgeschwindigkeit der Prüfmaschine, $v_T = 1,66 \times 10^{-5}$ m/s (0,1cm/min) betrug. Die Rißgeschwindigkeit bei den Versuchen an Biegeproben konnte mit Hilfe der von Kleinlein (97) abgeleiteten Gleichung bestimmt werden: $v_{\max}^{SENB} = v_T P_{\max} \cdot E / 2b \cdot K_{I\max}^2 = 1,45 \times 10^{-3}$ m/s, wobei b die Breite der Probe ist, und $v_T = 3,33 \times 10^{-6}$ m/s (0,02cm/min). Die Querschnittsgeschwindigkeit v_T läßt sich deshalb nicht beliebig erhöhen, weil durch die maximale Schreibgeschwindigkeit (0,75m/s) des verwendeten x-y- Schreibers (Hersteller: Fa. Rohde & Schwarz, Mod. ZSK 2) eine Grenze gesetzt ist. Die für die Biegeprobe verwendete Geschwindigkeit stellt schon eine obere Grenze dar. Da sich für die DT- Proben, nach Erreichen von $P_{\max}$, ein Plateau bei $P_{\max} = \text{const.}$ bildet, kann man für diese Probengeometrie mit einer größeren v_T die Messungen durchführen.

In Abb. 25 ist die für das A-18 Material bei Raumtemperatur ermittelte Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit v von der Spannungsintensität K_I zu sehen; diese Kurve, die einfach - logarithmisch aufgetragen wurde, enthält einzelne Meßpunkte, die an 20 Proben gewonnen wurden, und enthält außerdem die Mittelwerte beider

[†]) Die Fehlerangaben sind Standardabweichungen.

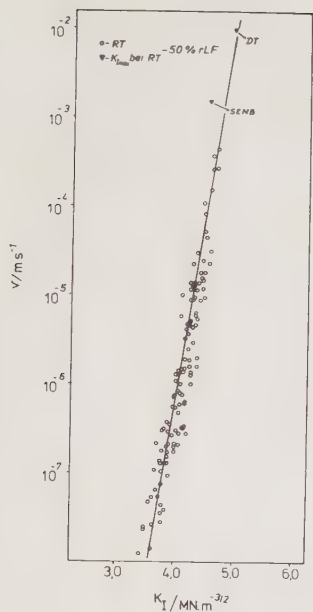
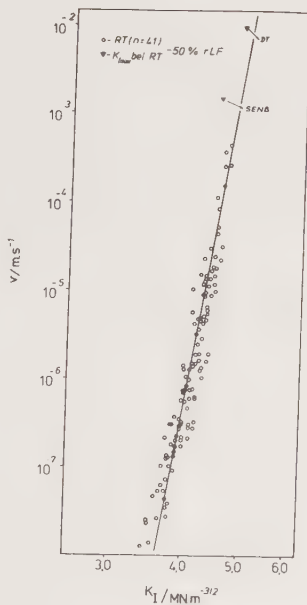


Abb. 25 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität K_I bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte an Stenmalox A-18. Einfach-logarithmische Auftragung.

Abb. 26 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität K_I bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte an Stenmalox A-18. Doppeltlogarithmischer Auftragung.



$K_{I\max}$ Bestimmungen. Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist der Unterschied in den $K_{I\max}$ - Werten nicht nur geschwindigkeitsbedingt: bei den spitzgekerbten Biegeproben ist die bei $P_{\max}$ erreichte Länge des natürlichen Risses mit ca. 0,5mm wesentlich geringer als bei DT- Proben. Dies bedeutet, daß bei Vorliegen einer ansteigenden Rißwiderstandskurve (112) im Biegeversuch kleinere $K_{I\max}$ - Werte gemessen werden als an DT - Proben. An einer mit geradem Sägeschnitt von 0,1mm Breite versehenen Biegeprobe wurden mit $K_{I\max} = 4,37 \pm 0,04 \text{ MN.m}^{-3/2}$ noch kleinere Werte erhalten. Der sich daraus ergebende Rißwiderstandsanstieg ist jedoch geringer als bei Hübner und Jillek (99); für ein Material mit höherem Verunreinigungsgehalt (Alsimag, 96% - iges Al_2O_3) fanden Bansal und Duckworth (100) keinen Rißwiderstandsanstieg.

Abb. 26 zeigt in doppeltlogarithmischer Auftragung dieselben Meßpunkte wie Abb. 25. Man erkennt, daß die Punkte um eine gekrümmte Kurve streuen, der Korrelationsfaktor für die Anpassung einer Gerade beträgt 0,922. Obwohl bei der einfach-logarithmischen Auftragung immer noch eine leichte Krümmung vorhanden ist, ergab sich dabei ein etwas besserer Korrelationsfaktor von 0,934. Der Versuch, die Rißgeschwindigkeit v über die Energiefreisetzungsrate $\dot{G}$ aufzutragen, zeigte keinen wesentlichen Unterschied im Vergleich mit der Darstellung der Abb. 25. Dies weist darauf hin, daß die exponentielle Gesetzmäßigkeit besser als ein Potenzgesetz den Vorgang der langsamen Rißausbreitung beschreibt; die Messungen bei hohen Temperaturen (siehe Abschnitt IV.4) haben außerdem gezeigt, daß nur die Darstellung mit K_I als Variabler einen linearen Zusammenhang zwischen der effektiven Aktivierungsenthalpie und der äußeren Beanspruchung bringt, siehe Abb. 33.

Als Beispiel für den Vergleich beider Untersuchten Werkstoffe dient die Abb. 27, in der das bruchmechanische Verhalten dieser

Materialien bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte dargestellt ist. Wie zu erwarten, besitzt das hochreine Aluminiumoxid einen größeren Bruchwiderstand und eine stärkere Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor.

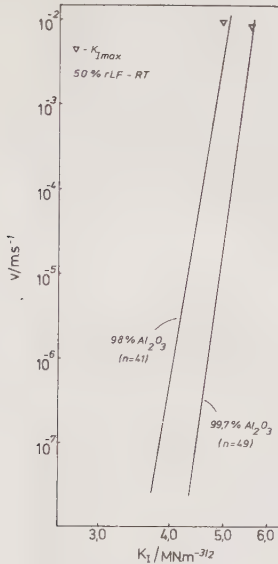


Abb. 27 - Zusammenfassende Darstellung der (v, K_I) -Verläufe an beiden untersuchten Aluminiumoxidkeramiken.

Eine Zusammenfassung der bei Raumtemperatur an DT-Proben beider Materialien ermittelten $K_{I\max}$ -Werte ist in der folgenden Tabelle zu sehen. Zur Messung der Werte in der dritten Spalte wurde deionisiertes Wasser auf die Probe und in den Riß gespritzt.

Tabelle III

Werkstoff	$K_{I\max}$ bei RT (MN.m ^{-3/2})	
	Luft (50% rLF)	Wasser
A - 18	4,86 (28)	4,52 (3)
A - 19	5,60 (4)	5,39 (3)

Alle Werte in dieser Tabelle entsprechen einer Rißgeschwindigkeit von ca. 9×10^{-3} m/s. Die Zahlen in Klammern geben die

Anzahl der gemessenen Proben an. Die Standardabweichung bei diesen Messungen betrug 3% bis 4%.

IV.3 - Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit

Wie aus der Tabelle III zu entnehmen ist, beeinträchtigt die Anwesenheit von Wasser an der Rißspitze das Bruchverhalten beider Werkstoffe. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, sind Messungen durchgeführt worden, bei denen sich zunächst der Riß an Luft langsam ausgebreitet hat, bevor Wasser auf der Probe gespritzt wurde, was eine sofortige Beschleunigung verursachte. Die Probe wurde nun teilweise entlastet, mit Hilfe eines Föns getrocknet und mit Silikagel umgeben (Abb. 28 oben), um die lokale Luftfeuchtigkeit abzusenken. Zudem wurde die Probe und die Druckplatte mit einem Al_2O_3 - Deckel, der eine Öffnung für den Druckstempel besaß, abgedeckt (Abb. 28 unten). Beim Wiederbelasten der Probe (gleicher K_I - Faktor) wurde in Anwesenheit von Silikagel eine deutliche Verlangsamung der Rißausbreitung gegenüber den Versuchen an Luft beobachtet. Den Verlauf zweier solcher Versuche zeigt Abb. 29; der Einfluß von Wasser bzw. Wasserdampf ist beim Material A-18 (Abb. 29 a) wesentlich größer als beim hochreinen Material (Abb. 29b). Die der Durchbiegungsgeschwindigkeit proportionale Rißgeschwindigkeit ist bei A-18 unter Wasser ca. 40 mal größer, an trockener Luft ca. 10 mal kleiner als an feuchter Luft; am A-19 war der Riß unter Wasser ca. 10 mal schneller, an trockener Luft ca. 3 mal langsamer. Die Belastung bei diesen Versuchen wurde so gewählt, daß die Spannungsintensität ca. 80% von $K_{I\text{max}}$ an feuchter Luft betrug.

Abb. 30 zeigt die v , K_I - Kurven für das Material A-18 unter Einwirkung von Wasser und Silikagel; die an Luft (50% rLF) gewonnene Kurve ist ebenfalls eingezeichnet. Man erkennt, daß ähnlich wie bei der Spannungsrißkorrosion von Glas (siehe Abb. 4) sich die Geraden parallel zueinander verschieben; je größer die Wassermenge, desto größer die Rißgeschwindigkeit bei gleichem



Abb. 28 - Versuchseinrichtung für die Untersuchung des Einflusses von Silikagel auf die langsame Rißausbreitung bei Raumtemperatur.

(a)



(b)



Abb. 29 : a) Durchbiegungs - Zeit - Diagramm für A-18 an feuchter Luft (50% rLF), unter Wasser und an trockener Luft.
b) Entsprechendes Diagramm für A-19.

K_I Wert. In dem hier erfaßten Rißgeschwindigkeitsbereich handelt es sich nun um den Bereich I der langsamen Rißausbreitung. Weitere Diskussion siehe Kapitel V.

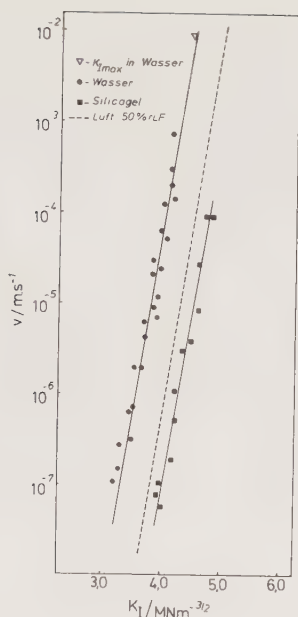


Abb. 30 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität K_I bei Raumtemperatur am Material A - 18 unter Wasser und an trockner Luft.

IV.4 - Hochtemperaturmessungen

Die Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die langsame Rißausbreitung sind wie folgt durchgeführt worden: zunächst wurde die angerissene Probe bei Raumtemperatur unter konstanter Last(konstanter K_I -Wert) gesetzt, so daß der Riß sich bei konstanter Geschwindigkeit ausbreiten konnte; dann wurde die Temperatur bis zu 200°C erhöht und die sich dann ergebende Rißgeschwindigkeit gemessen; das Verfahren wiederholte sich bei jeder gewählten Meßtemperatur bis zum Ende des konstanten K_I -Bereiches. Beim Aufheizen mußte der obere Stempel wegen der thermischen Ausdehnung des Gesamtaufbaus nach oben weggefahren werden, jedoch so, daß noch eine Restlast zur Erhaltung der Belastungskonfiguration verblieb.

Die auf diese Weise ermittelten Arrheniuskurven für sechs verschiedenen K_I -Werte am Material A-18 sind in Abb. 31 zu sehen. Jeder Punkt ist der Mittelwert von Messungen aus fünf bis sieben unterschiedlichen Proben. In dieser Abbildung kann man drei verschiedenen Temperaturbereiche erkennen, die hier als Bereiche A, B und C bezeichnet werden. Die Existenz dieser Temperaturbereiche weist darauf hin, daß eine Mechanismusänderung mit steigender Temperatur auftritt.

Bereich A - bis ca. 500°C ist eine sehr starke K_I -Abhängigkeit der effektiven Aktivierungsenthalpie zu erkennen. Zu beachten ist, daß in diesem Bereich die Ergebnisse bei konstantem K_I -Faktor nur schlecht durch eine Gerade beschrieben werden können; überraschend ist vor allem, daß bei größern K_I -Werte die Rißgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Es ist zu vermuten, daß dieser Effekt mit der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors (T^m) in der Gl.(II.4.12) zusammenhängt. Mit steigendem Spannungsintensitätsfaktor wird die effektive Aktivierungsenthalpie ΔH_{eff} (siehe Gl.

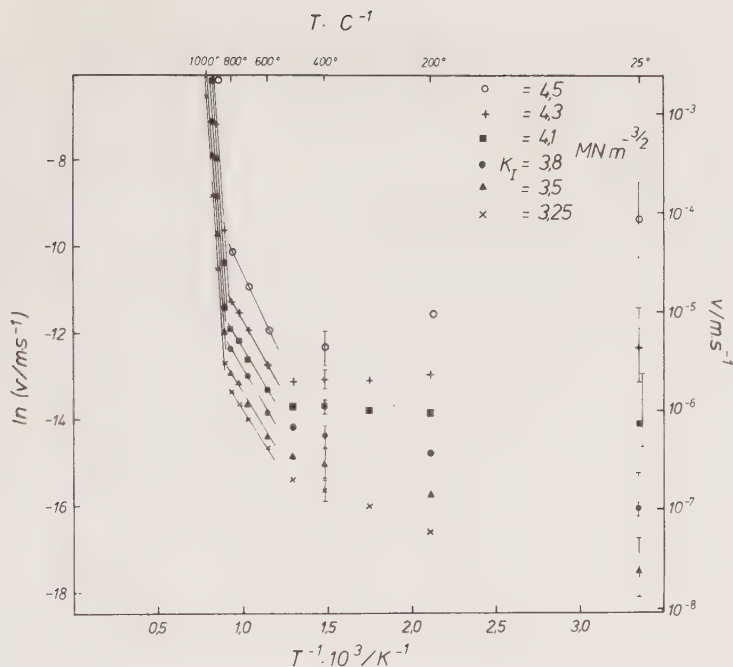


Abb. 31 - Arrheniusdarstellung des natürlichen Logarithmus der Rißgeschwindigkeit bei verschiedenen Belastungen am Stemalox A - 18. Die rLF bei Raumtemperatur betrug 50%.

II.4.15) immer kleiner, so daß die Temperaturabhängigkeit der Exponentialfunktion gegenüber der des Vorfaktors zurücktritt. Wie im Abschnitt II.4 geschildert, man kann empirisch einen parameter m suchen, der die beste Geradenanpassung in der Arrheniusdarstellung liefert; eine optimale Anpassung wurde mit $m = -1,5$ erzielt, wie in Abb. 32 gezeigt ist. Die Bedeutung dieses Exponenten wird im Kapitel V diskutiert.

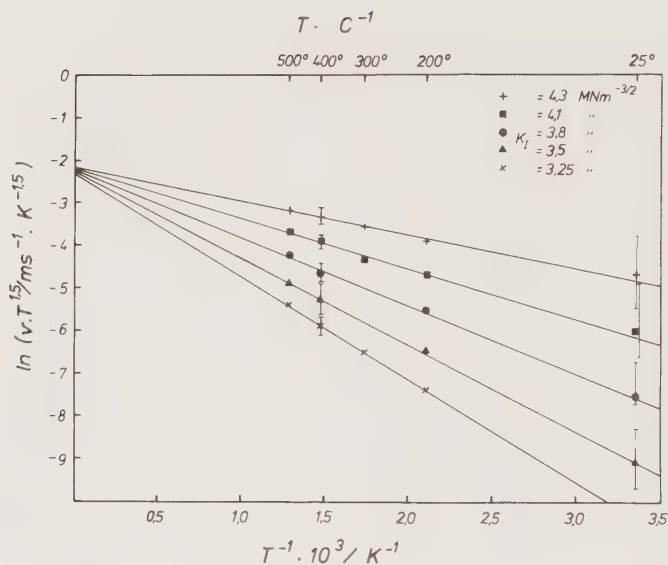


Abb. 32 - Arrheniuskurven für $\ln(v.T^{1.5})$ im Bereich A der Abb. 31.

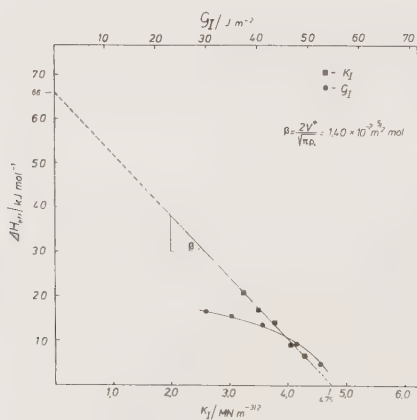


Abb. 33 - Effektive Aktivierungsenthalpien im Bereich A in Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor K_I und von der Energiefreisetzungsrate G .

Die bei der Arrheniusdarstellung der Abb. 32 ermittelten effektiven Aktivierungsenthalpien, die zwischen ca. 6 kJ/mol und 20 kJ/mol liegen, weisen einen sehr guten linearen Zusammenhang mit dem Spannungsintensitätsfaktor K_I auf, wie Abb. 33 zeigt. Bei dem Versuch, ΔH_{eff} über die Energiefreisetzungsrates $\dot{g}$ aufzutragen, hat sich kein linearer Zusammenhang ergeben; bei dieser Auftragung wurde berücksichtigt, daß wegen der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls sich aus dem konstanten K_I -Wert je nach Temperatur unterschiedliche $\dot{g}$ -Werte ergeben; es wurde deshalb für die dem RT-Wert von K_I entsprechende Energiefreisetzungsrates die Reißgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen aus Abb. 34 ermittelt.

Die Gerade in Abb. 33 ergibt für $K_I = 0$ einen Achsenabschnitt $\Delta H_0 = 66 \text{ kJ/mol}$. Dieser Wert ist als die Höhe der Schwelle der Freien Enthalpie für den im Bereich A geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß zu betrachten.

Bereich B - Im Bereich zwischen 600°C und 800°C zeigt sich die effektive Aktivierungsenthalpie unabhängig von der Spannungsintensität. Die Geraden in diesem Bereich sind für kleinere K_I -Werte nahezu parallel, die Achsenabschnitte für $T^{-1} = 0$ werden mit zunehmendem Spannungsfaktor immer größer; dies hängt sehr wahrscheinlich zusammen mit einer K_I -Abhängigkeit der Aktivierungsentropie ΔS im Vorfaktor der Gl. (II.4.12). Die effektiven Aktivierungsenthalpien liegen zwischen 60 kJ/mol und 70 kJ/mol. Da in diesem Bereich die Meßpunkte, die bei Temperaturabständen von 50°C gewonnen wurden, einen guten linearen Zusammenhang zeigen, läßt sich vermuten, daß die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors nicht mehr von Bedeutung ist, man somit $m = 0$ setzen kann. Dieser Punkt, sowie seine physikalische Bedeutung, wird im nächsten Kapitel diskutiert.

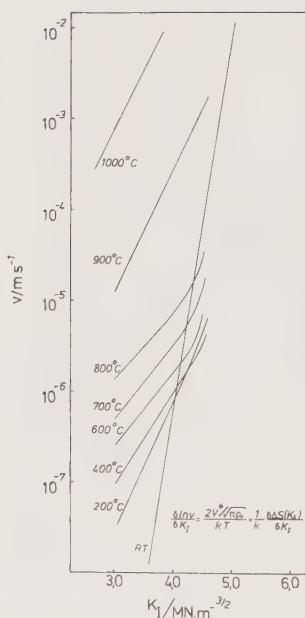


Abb. 34 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor bei mehreren Temperaturen am Material A-18. Die eingetragenen Kurven entsprechen den Meßpunkten von Abb. 30.

Bereich C - Ab ca. 850°C nimmt die Rißgeschwindigkeit ziemlich rasch mit steigender Temperatur zu, und es ergeben sich die steilen Geraden der Abb. 31. Die effektive Aktivierungsenthalpie in diesem Bereich beträgt im Durchschnitt ca. 500 kJ/mol.

Mit derselben Versuchsführung sind auch die Aktivierungsenthalpien für die langsame Rißausbreitung am Material A-19 bestimmt worden; die resultierenden Arrheniuskurven für drei K_I -Werte sind in Abb. 35 dargestellt. Es sind nur zwei Temperaturbereiche zu erkennen, die hier als Bereich A' und B' bezeichnet werden.

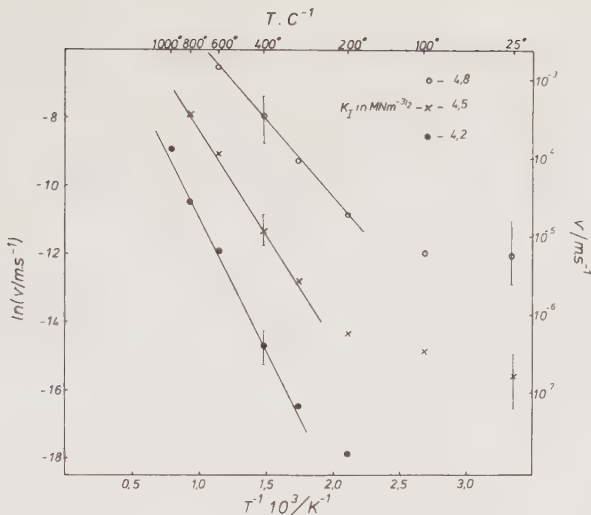


Abb. 35 - Arrheniusdarstellung des natürlichen Logarithmus der Rißgeschwindigkeit bei verschiedenen Belastungen am Stemalox A -19. (50% rLF bei Raumtemperatur).

Bereich A' - Ähnlich wie bei A - 18 zeigt sich hier auch eine starke Abhängigkeit der effektiven Aktivierungsenthalpie von der Spannungsintensität. Im Gegensatz zu A - 18, erstreckt sich dieser Bereich nur bis zu ca. 250°C. Ab dieser Temperatur nimmt die Rißgeschwindigkeit schneller mit steigender Temperatur zu. Die Aktivierungsenthalpien hier sind von derselben Größenordnung wie im Bereich A der Abb. 31 bzw. 32; da aber wenig Meßpunkte zwischen Raumtemperatur und 200°C vorhanden sind, läßt sich schwer beurteilen, ob die $T^{-1,5}$ -Abhängigkeit auch hier vorhanden ist.

Bereich B' - Dieser Bereich erstreckt sich von ca. 250°C bis zu ca. 1000°C. Anderes als im Bereich B (Abb. 31) ist hier die effektive Aktivierungsenthalpie abhängig von der Belastung. Es gibt hier wieder einen guten linearen Zusammenhang zwischen den drei er-

mittelten Aktivierungsenthalpien, die zwischen 37 kJ/mol und 65 kJ/mol liegen, und den entsprechenden Spannungsintensitätsfaktoren. Diese Werte, auf $K_I = 0$ extrapoliert, ergeben ein $\Delta H_0 = 255$ kJ/mol, was wiederum die Schwelle der Freien Enthalpie für den hier beherrschenden Prozeß darstellt.

An Hand der Gleichung $v = A_0 T^m \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_0 + \beta K_I}{kT}\right)$, wobei $\beta = 2V^\ddagger/\sqrt{\pi Q_c}$, wird in der nächsten Tabelle versucht, einen zusammenfassenden Überblick über die an beiden Materialien ermittelten Ergebnisse zu geben:

Tabelle IV

Werkstoff	Temperaturbereich in °C	m	ΔS	ΔH_0 (kJ/mol)	β (m ^{5/2} /atom)
A - 18	A (25 - 500)	-1,5	$\Delta S = \text{const.}$	66	$2,8 \times 10^{-26}$
	B (600- 800)	0 [†]	$\Delta S = f(K_I)$	10 - 70	≈ 0
	C (850-1000)	0 [†]	$\Delta S = f(K_I)$	480-520	≈ 0
A - 19	A' (25 - 200)	-1,5 [‡]	$\Delta S = \text{const.}^\ddagger$	60 [‡]	- [‡]
	B' (250-1000)	0 [†]	$\Delta S = f(K_I)$	255	$7,5 \times 10^{-26}$

[†]) Da sich in der Auftragung $\ln v$ über $1/T$ gut lineare Verläufe ergeben, wurde auf eine Bestimmung von $m \neq 0$ verzichtet.

[‡]) Wegen der geringen Anzahl von Meßpunkten sind diese Werte mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

V - DISKUSSION

V. 1 - Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Ergebnisse in den Bereiche A bzw A' sowie die an beiden Werkstoffen festgestellte Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft, weisen darauf hin, daß bei A-18 bei Temperaturen bis zu ca. 550°C und bei A-19 bis zu ca. 250°C eine Wechselwirkung mit den Wassermolekülen der Luft die Reißgeschwindigkeit beeinflusst. Wie schon in Abb. 30 gezeigt wurde, sind, ähnlich wie bei der Spannungsrißkorrosion von Glas (Abb. 4), die (v, K_I) -Kurven für unterschiedlichen Wassergehalt der Luft zueinander parallel. Dies stimmt mit der im Kapitel II abgeleiteten Gl. (II.4.11), sowie mit den Modellhypothesen von Wiederhorn (28) und Lawn und Wilshaw (26), überein, die eine Abhängigkeit vom Partialdruck des Wasser beinhalten. Dagegen zeigen die Messungen von Wiederhorn (35) an Saphir keinen deutlichen Einfluß der Luftfeuchte auf den Bereich I: die zugehörige v, K_I -Punkte streuen um eine zur Vakuumkurve parallele Gerade; die Luftfeuchte wurde dabei zwischen 0,08% und 50% variiert. Dies ist ein erster Hinweis, daß in den vorliegenden Werkstoffen die Rißausbreitung weniger im Al_2O_3 als in der sich an den Korngrenzen befindlichen Glasphase stattfindet.

Vom im Bereich A bzw. A' beobachteten Bruchverhalten ist hervorzuheben:

- die kleineren effektiven Aktivierungsenthalpien, sowie ihre große K_I -Abhängigkeit,
- die $T^{-1,5}$ -Abhängigkeit des Vorfaktors,
- die kleinere K_I -Abhängigkeit des Vorfaktors (bzw. der Aktivierungsentropie ΔS), da die Geraden in Abb. 32 die Ordinatenachse praktisch im selben Punkt schneiden.

Wie im Abschnitt II.2 geschildert wurde, kann eine serielle

vieltstufige Oberflächenreaktion folgende Teilschritte umfassen:

1) die Diffusion bzw. den Transport der aktiven Gasmoleküle an die Oberfläche, 2) die Adsorption dieser Moleküle und 3) die eigentliche chemische Reaktion, die ihrerseits auch Festkörpertransportvorgänge enthalten kann. Die Adsorption kann entweder eine physikalische Adsorption, mit sehr kleinen, oder Chemisorption, mit etwas größeren Aktivierungsenthalpien sein.

Die Größe der im Bereich A ermittelten Aktivierungsenthalpien ($\Delta H_0 = 66 \text{ kJ/mol}$, siehe Abb. 33), sowie die Temperaturabhängigkeit ($T^{-1,5}$) des Vorfaktors, sind ein deutlicher Hinweis darauf, daß bei diesem Material die Chemisorption der Wassermoleküle an der Rißfront ein wesentlicher Prozeß ist. Laidler (103) berechnete anhand der Theorie des Übergangszustandes die Zustandsummen (siehe Gl. (II.3.5) und (II.3.6)) für eine Adsorptionsreaktion an einer frischen Oberfläche, und kam zu einer Gleichung, bei der der vorexponentielle Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu $T^{-3/2}$ ist. Dies kann man so verstehen, daß mit zunehmender Temperatur die Adsorption der Wassermoleküle an der Rißfront immer schwieriger und die Desorption immer leichter wird. Bei größeren äußeren Belastungen ist die thermisch zu überwindende Enthalpieschwelle sehr klein (siehe Abb. 6b), das Argument der Exponentialfunktion also wenig von Null verschieden, so daß die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors zum Tragen kommt. Wegen dessen negativer Hochzahl m führt dies zu einer fallenden Rißgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung. Damit kann jedoch noch nicht entschieden werden, ob die Adsorption auf dem Al_2O_3 oder auf der SiO_2 -reichen Korngrenzenphase stattfindet.

Aus der Gl. (II.4.15), die hier noch einmal zitiert wird,

$$\Delta H_{\text{eff}} = \Delta H_0 - (2V^\ddagger / \sqrt{\pi Q_c}) K_I$$

man kann die Größe des Aktivierungsvolumens abschätzen. Die

Steigung der Gerade der Abb. 33 liefert:

$$\beta = 2V^* / \sqrt{\pi \varrho_c} = 1,40 \times 10^{-2} \text{ m}^{5/2}/\text{mol} \text{ oder } 2,32 \times 10^{-26} \text{ m}^{5/2}/\text{atom}.$$

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung dieser Größe liefern die (v, K_I) -Kurven (siehe Gl. (II.4.16)). Für Raumtemperatur und 400°C ergibt sich:

$$\left. \frac{\delta \ln v}{\delta K_I} \right|_{\text{RT}} = 9,3 \times 10^{-6} \text{ N}^{-1} \cdot \text{m}^{3/2}$$

$$\begin{aligned} 2V^* / \sqrt{\pi \varrho_c} &= 2,3 \times 10^{-2} \text{ m}^{5/2}/\text{mol} \\ &= 3,83 \times 10^{-26} \text{ m}^{5/2}/\text{atom} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\delta \ln v}{\delta K_I} \right|_{400^\circ\text{C}} = 2,4 \times 10^{-6} \text{ N}^{-1} \cdot \text{m}^{3/2}$$

$$\begin{aligned} 2V^* / \sqrt{\pi \varrho_c} &= 1,34 \times 10^{-2} \text{ m}^{5/2}/\text{mol} \\ &= 2,22 \times 10^{-26} \text{ m}^{5/2}/\text{atom} \end{aligned}$$

Nach Buresch(52) kann die Dimension der Prozeßzone (ϱ_c) bei Aluminiumoxidkeramiken durch $30 \bar{d} \leq \varrho_c \leq 150 \bar{d}$ abgeschätzt werden, wobei $\bar{d}$ der mittlere Korndurchmesser ist. Für das Material A-18 beträgt $\bar{d} = 3,87 \mu\text{m}$ (siehe Tabelle I). Mit diesem Wert und einem Mittelwert für $2V^* / \sqrt{\pi \varrho_c} \approx 2,8 \times 10^{-26} \text{ m}^{5/2}/\text{atom}$ ergibt sich für V^* :

$$2,66 \times 10^{-28} \text{ m}^3/\text{atom} \leq V^* \leq 5,96 \times 10^{-28} \text{ m}^3/\text{atom}$$

Diesem Volumina entspricht eine Kantenlänge von 0,64 nm bzw.

0,84 nm. Wie im Abschnitt II.4 geschildert wurde, stellt V^* die lokale Volumenänderung einer Bindung während des Elementarschrittes

der Energieschwellenüberwindung dar. Wenn man noch bedenkt, daß

die Gitterkonstante des Al_2O_3 ca. 0,48 nm beträgt(38), sind die

eben ermittelten Werte durchaus vernünftig. Würde man das Akti-

vierungsvolumen über die theoretische Festigkeit σ_{th} gemäß $\sigma_{\text{th}} \cdot V^* =$

$= \beta \cdot K_I$ abschätzen, so ergäbe sich für $V^* = 2,8 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}$

bzw. für die Kantenlänge 0,14 nm. Außerdem muß man beachten, daß

die über zwei verschiedenen Methoden bestimmten Werte für $2V^* / \sqrt{\pi \varrho_c}$

übereinstimmend sind.

Bei Saphir beträgt die spezifische Oberflächenenergie ca. 1 J/m^2 . Dies würde, für die Gitterstruktur der Saphir umgerechnet, einer thermodynamischen Oberflächenenergie $\Gamma_m \approx 8 \times 10^{-20} \text{ J/atom}$ (ca. $0,5 \text{ eV/atom}$) entsprechen. Für einen typischen Wert vom $K_I = 4 \times 10^6 \text{ N.m}^{-3/2}$ würde sich ergeben:

$$\frac{2V^*}{\sqrt{\pi Q_c}} \cdot K_I \approx 1,12 \times 10^{-19} \text{ J/atom (ca. } 0,7 \text{ eV/atom)} > \Gamma_m$$

Dies bedeutet, daß die für die Gl.(II.4.13) durchgeführte Annäherung

$$\coth \left(\frac{2V^* K_I \sqrt{\pi Q_c} - \Gamma_m}{kT} \right) \approx 1$$

gültig ist. Auch für den kleinsten verwendeten K_I -Faktor ($K_I = 3,25 \times 10^6 \text{ N.m}^{-3/2}$ bei A-18) würde dies gelten, da kT für den Temperaturbereich A immer kleiner als der Zähler ist (z.B. für 500°C hat man $kT \approx 10^{-20} \text{ J/atom} \approx 0,06 \text{ eV/atom}$). Dies bedeutet, daß erst bei sehr kleineren Werten von K_I die Rückwärtsreaktion von Bedeutung sein kann (siehe II.4). Der hyperbolische Sinus in Gl.(II.4.13) wird für $K_I = 2,9 \text{ MN.m}^{-3/2}$ Null, unabhängig von der Temperatur; somit stellt dieser Wert einen Schwellwert K_0 (siehe Abb.3) für die Rißausbreitung dar.

Für den in der vorliegenden Arbeit erfaßten K_I -Bereich kommt also nur die Vorwärtsreaktion in Betracht. Gl. (II.4.13) kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$v = A_0 T^m \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_0 + 2V^* K_I \sqrt{\pi Q_c}}{kT} \right) \quad (\text{V.1.1})$$

Aktivierungsenthalpienwerte für die langsame Rißausbreitung im Al_2O_3 sind in der Fachliteratur selten zu finden; Brown(18) hat auf Grund von Raumtemperatureergebnissen mittels seines Multi-barrieremodells eine Aktivierungsenthalpie von ca. 110 kJ/mol ermittelt. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte, die zu einer Energieschwelle $\Delta H_0 = 66 \text{ kJ/mol}$ führen, sind wesentlich

niedriger als dieser Wert; allerdings würde das von Brown(18) geschätzt Aktivierungsvolumen ($1,51 \text{ cm}^3/\text{mol} \approx 2,5 \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}$) mit dem obigen Bestimmung über die theoretischen Festigkeit in Einklang stehen.

Die für das Material A-18 gemessene Enthalpieschwelle von 66 kJ/mol ist von der Größenordnung der für die Spannungsrißkorrosion von Glas in Wasser(32,58,104) gemessenen Werte, die zwischen 55 kJ/mol (104) und 79 kJ/mol (32,58) liegen. Der Unterschied liegt nur daran, daß bei Glas in Wasser die Aktivierungsenthalpie unabhängig vom Spannungsintensitätsfaktor ist, wie Gerberich und Stout(104) beobachtet haben. Der Grund dafür kann darin liegen, daß, wie von Charles(32) vorgeschlagen wurde, der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß bei diesem Vorgang die Diffusion von Na^+ -Ionen sein kann; in diesem Fall wäre keine Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der äußeren Beanspruchung zu erwarten. Die Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität würde in diesem Fall nur im Vorfaktor stecken, d.h., die Aktivierungsentropie wäre belastungsabhängig - dies bedeutet dann einen irreversibelen Prozeß. Messungen der langsamen Rißausbreitung an Glas in Vakuum(30,104), bei der Wiederhorn und Townsend(105) Anzeichen von Rißausheilung(Reversibilität des Prozesses) gefunden haben, weisen eine K_I -abhängige Aktivierungsenthalpie auf; dabei ist die Energieschwelle $\Delta H_0 \approx 420 \text{ kJ/mol}$ (104) von der Größenordnung der Bindungsenergie der Si-O-Bindungen. Der Achsenabschnitt(Vorfaktor) ist dabei Kraftunabhängig, was als ein Hinweis auf einen reversibelen Prozeß gedeutet werden kann.

Für den für Bereich A bzw. A' geschilderten Prozeß bedeutet die Chemisorptionsreaktion eine Absenkung der Enthalpieschwelle; dabei wäre eine kraftabhängige Aktivierungsenthalpie zu erwarten. Auch die Reversibilität dieses Prozesses wäre durchaus möglich;

hierzu muß beachtet werden, daß sich diese Reversibilität auf den lokalen Vorgang des Bindungsbruches bzw. der Bindungswiederherstellung bezieht. Daß makroskopisch die Rißausheilung beim polykristallinen Al_2O_3 nicht zu beobachten ist, liegt darin, daß bei weit fortgeschrittenen Rissen die Mißorientierung der Körner der gegenüberliegenden Bruchflächen zu groß ist.

Von dem im Bereich B beobachteten Bruchverhalten ist hervorzuheben:

- die praktisch K_I -unabhängige Aktivierungsenthalpie und
- die K_I -abhängige Aktivierungsentropie.

Es ist ferner zu beachten, daß die in diesem Bereich gemessenen Aktivierungsenthalpien (zwischen 60 kJ/mol und 70 kJ/mol) von der Größenordnung der Energieschwelle $\Delta H_0 = 66$ kJ/mol des Bereiches A ist.

Ein Vergleich zwischen Bereich B (Abb.31) und Bereich B' (Abb.35) zeigt, daß:

- im Material mit geringerem Glasphasenanteil die Änderung des Bruchmechanismus ($A' \rightarrow B'$) bei niedriger Temperatur (ca. 250°C) auftritt als bei dem anderen Material ($A \rightarrow B$ bei ca. 550°C).
- im Bereich B' die Aktivierungsenthalpien K_I -abhängig sind; es ist auch eine kleine Abhängigkeit des Vorfaktors (Aktivierungsentropie) von K_I zu beobachten.

Dieser Unterschied im Rißausbreitungsverhalten beider Materialien kann als Konsequenz der unterschiedlichen SiO_2 -Anteile gedeutet werden. In A-18 erstreckt sich die Chemisorptionsreaktion bis ca. 550°C ; bei höheren Temperaturen wird die zwischen den Körnern liegende Glasphase weicher, was eine Vergrößerung der Prozeßzone bewirkt. Bei Betrachtung der Gl(V.1.1) sieht man, daß bei wachsenden Q_c der Koeffizient $2V^* / \sqrt{\pi Q_c}$ kleiner wird. Dies kann die Parallelen im Bereich B erklären: für eine größere

Erweichung der Glasphase wird q_c so groß, daß $2V^*K_I/\sqrt{\pi q_c}$ gegenüber ΔH_0 unbedeutend klein wird. Bei einem derartigen Volumenprozeß wird sich auch die Entropie des Systems sehr stark ändern; dies bedingt die K_I -Abhängigkeit des Vorfaktors (Achsenabschnitt). An einem ähnlichen Material wurde von Dalgleish et al (110) auch eine Änderung des Bruchverhaltens oberhalb 650°C beobachtet, das nach den Autoren auf die Erweichung der Glasphase zurückzuführen ist. Am Material A-19, das ein SiO_2 -Anteil bis zu 0,1% ^{+) aufweisen kann, hört wahrscheinlich die Adsorptionsreaktion bei 250°C auf; dies ist ein Hinweis darauf, daß diese Reaktion mit der Glasphase geschieht. In diesem Material tritt keine bedeutende Vergrößerung der Prozeßzone auf, daher die immer noch vorhandene Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpien von K_I im Bereich B'. Es ist auf jedem Fall zu vermuten, daß bei diesem Werkstoff der eben beschriebene Prozeß in geringerem Ausmaß stattfindet, da im Bereich B' eine kleine Abhängigkeit des Vorfaktors und somit der Aktivierungsentropie von K_I zu beobachten ist.}

Die am Material A-18 im Bereich C ermittelten Aktivierungsenthalpien, die zwischen 480 kJ/mol und 520 kJ/mol liegen, stimmen mit den Aktivierungsenergien überein, die für viskoses Fließen von Al_2O_3 bei höher Temperatur beobachtet wurden; als wahrscheinlicher Mechanismus hierfür wird Korngrenzengleiten angenommen. Die im nächsten Abschnitt beschriebenen REM-Messungen unterstützen diese Vermutung ebenfalls.

Im Zusammenhang mit der Interpretation der Bereiche A, B und C in A-18 ist es interessant, die Abb. 34 noch einmal zu betrachten. Im Bereich $K_I \approx 4,3 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ ist bei den Kurven zwischen RT und 800°C ein vor allem oberhalb 200°C deutlich ausgeprägter Knick nach oben zu erkennen. Dies kann mit einer K_I -Abhängigkeit der

^{+) Angabe des Herstellers.}

Aktivierungsentropie ΔS zusammenhängen, die ihrerseits an die Erweichung des Glasphases gekoppelt ist. Die Steigung der (v, K_I) -Kurve ist durch die schon angegebene Gl.(II.4.16) bestimmt:

$$\frac{\delta \ln v}{\delta K_I} = \frac{2V^{\ddagger}/\sqrt{\pi}\varrho_c}{kT} + \frac{1}{k} \cdot \frac{\delta S(K_I)}{\delta K_I}$$

Dabei wurde $V^{\ddagger}$ und ϱ_c als unabhängig von K_I angenommen. Die schon diskutierte Zunahme von ϱ_c im Bereich der mittleren Temperaturen bewirkt eine Verringerung des erstens Ausdrucks auf der rechten Seite dieser Gleichung. Dadurch kommt eine Änderung der K_I - Abhängigkeit der Aktivierungsentropie stärker zur Wirkung. Im Bereich C deutet die unterhalb von $K_I \approx 4,3 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ größere Steigung der (v, K_I) - Kurve wieder auf einen geänderten Rißausbreitungsmechanismus hin (Bereich des Korngrenzengleitens).

V. 2 - Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

Fraktographische REM - Aufnahmen von langsam gebrochenen Proben(bei Raumtemperatur und 50% rLF) aus A-18 und A-19 lassen Bruchflächen mit überwiegend interkristallinen Charakter erkennen. Abb. 36 zeigt als Beispiel eine Fotomontage des Bruchverlaufes am A-18. Neben dem überwiegend interkristallinen Bruchverlauf sind an vereinzelten Stellen Mikrorisse erkennbar; außerdem sind auch mehrere helle körnige Gebilde auf der Bruchfläche zu sehen. Eine EDAX ⁺)-Analyse weist darauf hin, daß diese Bereiche neben Aluminium auch Kalzium und Silizium enthalten, also wahrscheinlich aus einer Glasphase bestehen. Abb. 37 zeigt die EDAX - Analyse (a)eines Al_2O_3 -Korns, (b) eines hellen Bereiches.

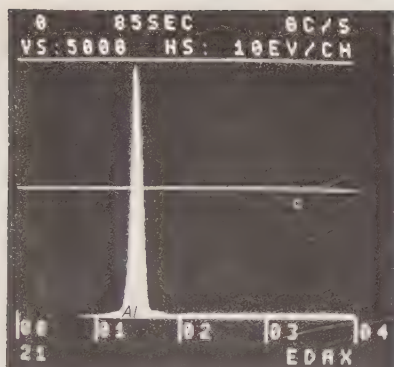
Der überwiegend interkristalline Bruchverlauf an Aluminiumoxidkeramiken ist in der Fachliteratur schon bekannt(109,110). In vorliegender Untersuchung konnten auch frühere hinweise von Heuer (46) und Gutshall und Gross(47) bestätigt werden, wonach mit steigender Temperatur der Anteil an transkristallinem Bruch noch kleiner wird. Bei 900°C wurde am A-18 eine vollkommen interkristalline Bruchfläche beobachtet. Außerdem zeigen die Bruchflächenaufnahmen bei hohen Temperaturen insbesondere an der Rißfront eine Anhäufung der Si-reichen Phase. Abb. 38 zeigt die Hälfte einer DT-Probe aus A-18, worauf sich Rißfronten an zwei verschiedenen Stellen erkennen lassen. Der ersten Rißfront(rechts im Bild) entspricht die Grenze des langsamen Anreißen bei Raumtemperatur. Der zweiten Rißfront (links im Bild) entspricht die Grenze des langsamen Rißverlaufs bei 950°C. In dem etwas dunkleren Bereich, der dem Rißfortschritt bei 950°C entspricht, läßt sich praktisch kein transkristalliner Bruch erkennen. Vor der zweiten Rißfront wirkt die Bruchfläche noch heller;

⁺) Energiedispersiver Analysezusatz zum REM.



Abb. 36 - REM-Aufnahmen der Bruchfläche vom Stemalox A-18, die bei Raumtemperatur erzeugt wurde. Punkt 1 entspricht Bild 37(a) und Punkt 2 entspricht Bild 37(b).

(a)



(b)

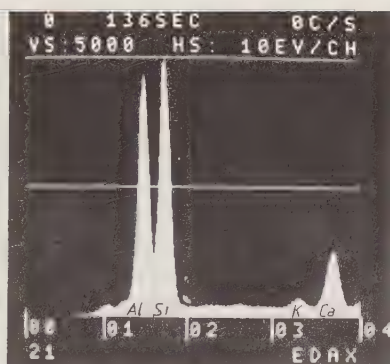


Abb. 37 - (a) - EDAX - Punktanalyse auf einem Al_2O_3 -Korn.

(b) - EDAX - Punktanalyse auf einem hellen körnigen Bereich.

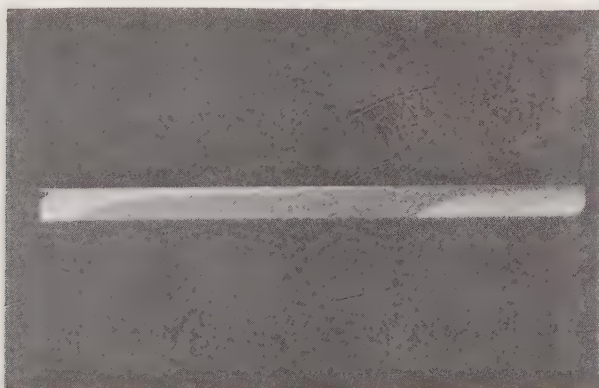
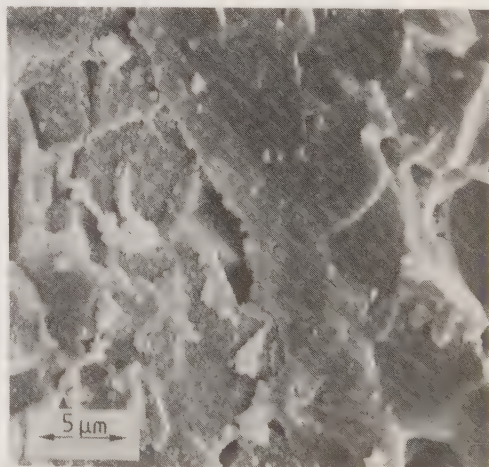


Abb. 38 - Hälfte einer DT-Probe aus Stemalox A-18, die nach dem Anreißen bei RT bei 950°C langsam gebrochen wurde. Es sind die Rißfronte an zwei verschiedenen Stellen zu erkennen.

dort ist ein größerer Anteil an transkristallinen Bruch zu sehen, da die Probe in diesem Bereich bei Raumtemperatur und bei sehr hoher Reißgeschwindigkeit gebrochen wurde. Der Unterschied in der Helligkeit in diesem Bild ist auf den unterschiedlichen Anteil an diffus reflektiertem Licht zurückzuführen. An den dunkelsten Stellen ist der Bruchverlauf praktisch total interkristallin, was eine größere Streuung des Lichts verursacht.

Abb. 39 zeigt den Grenzbereich der zweiten Reißfront, d.h., der Grenzbereich zwischen dem langsamen Reißverlauf bei 950°C und dem schnellen Reißverlauf bei Raumtemperatur. Die Anhäufung der Glasphase an der Reißfront ist leicht erkennbar. Dies bestätigt die Annahme des Abschnittes V.1, daß bei dieser hohen Temperatur (Bereich C) der Bruch durch Korngrenzengleiten bewirkt wird.

Abb. 39 - REM-Aufnahme des Grenzbereiches zwischen langsam bei 950°C und schnell bei RT erzeugter Bruchfläche. Dieser Aufnahme entspricht die Reißfront links in Abb. 38.



Auch auf der Bruchfläche des hochreinen Materials A-19 läßt sich eine große Anzahl der weißen Glasphasenbereiche erkennen, die mit steigender Temperatur noch häufiger werden. Abb. 40 zeigt eine Aufnahme der Bruchfläche an einer Probe aus A-19, die bei 700°C

Abb. 40 - REM-Aufnahme
der Bruchfläche von
Stemalox A-19 bei 700°C.

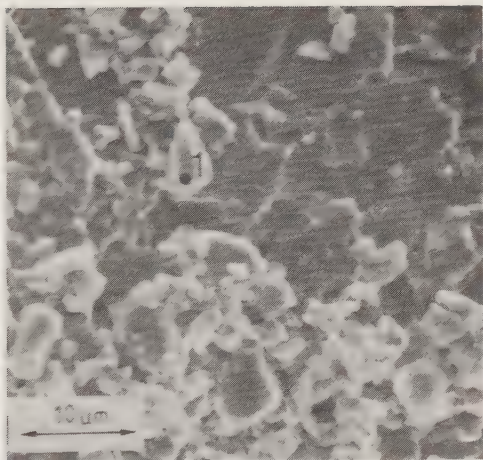
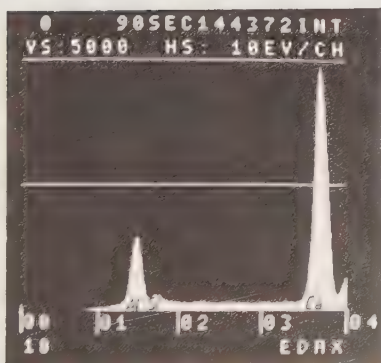


Abb. 41 - EDAX-Punktana-
lyse eines Kohlenstoffteilchens
(Punkt 1, aus Abb. 40).



gebrochen wurde. Ein sehr interessantes Ergebnis liefert die EDAX-Analyse eines der weißen Bereiche an diesem Material; wie aus Abb.41 hervorgeht, ist der Anteil an Kalzium viel größer als an Silizium. Es ist bekannt(109), daß sich Kalzium in Aluminiumoxid an den Korngrenzen segregiert. Johnson(111) hat beobachtet, daß mit zunehmendem Si-Anteil als Volumenverunreinigung die Ca-Segregation an den Korngrenzen gehemmt wird. Es bedeutet, daß im Material A-19 (mit viel kleinerem Si-Anteil als A-18) die Menge von segregiertem Kalzium an den Korngrenzen eigentlich größer sein kann.

VI - ZUSAMMENFASSUNG

An zwei Qualitäten von kommerzieller Aluminiumoxidkeramik mit unterschiedlichem Gehalt an SiO_2 (Stemalox A-18 mit 1,26% und A-19 mit ca. 0,1% SiO_2) wurde mit Hilfe des Doppeltorsionsverfahrens unter konstanter Last die langsame Rißausbreitung im Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C quantitativ untersucht. Die Meßergebnisse wurden anhand eines thermodynamisch-kinetischen Modells analysiert. Im einzelnen ergab sich:

1- Das Bruchverhalten bei Raumtemperatur wird durch den Wassergehalt des umgebenden Mediums beeinflusst. Die gemessenen (v, K_I) -Kurven verschieben sich parallel zu kleineren Werten des Spannungsintensitätsfaktors K_I beim Übergang von trockener Luft zu deionisiertem Wasser. Dieser korrosiver Einfluß ist stärker beim Material mit dem größeren Anteil an SiO_2 -haltiger Phase.

2- Die Temperaturabhängigkeit des Riausbreitungsverhaltens wurde bis 1000°C untersucht. An der Arrheniusdarstellung der Rißgeschwindigkeit für mehreren K_I -Werte lassen sich bei A-18 drei und bei A-19 zwei Bereiche unterschiedlicher Riausbreitungsmechanismen ablesen.

3- Bei A-18 erstreckt sich der erste Bereich(A) von RT bis 500°C, bei A-19(Bereich A') bis 200°C. Aus der Größe der Aktivierungsenthalpie(66 kJ/mol) und der $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit des vorexponentiellen Faktors wird auf einen Mechanismus geschlossen, der die Adsorption von Wassermolekülen an der Rißfront enthält. Die effektiven Aktivierungsenthalpien sind stark von K_I -abhängig, während die extrapolierten Achsenabschnitte, die die Aktivierungsentropie enthalten, davon unabhängig sind.

4- Im Bereich B(A-18), zwischen ca. 600°C und 800°C , sind die Aktivierungsenthalpien, die zwischen 60 kJ/mol und 70 kJ/mol liegen, nahezu unabhängig vom Spannungsfaktor, jedoch steigen die extrapolierten Achsenabschnitte mit wachsendem K_I an. Die in diesem Temperaturbereich beginnende Erweichung der SiO_2 -reichen Phase ermöglicht eine Vergrößerung der Prozeßzone, so daß die Rißausbreitung als Volumenprozeß zu interpretieren ist. Dieser Effekt ist im Material A-19 nicht dominant; die effektiven Aktivierungsenthalpien sind weiterhin K_I -abhängig, in geringer Maße auch die aktivierungsentropienenthaltenen Achsenabschnitte.

5- Die am A-18 im Bereich C (oberhalb 850°C) ermittelten Aktivierungsenthalpien liegen zwischen 480 kJ/mol und 520 kJ/mol, und sind von gleicher Größe wie diejenigen, die für viskoses Fließen, d.h. Korngrenzengleiten, in der Fachliteratur angegeben werden.

6- Die fraktographischen REM-Untersuchungen zeigen, daß bei A-18 wie A-19 der schon bei Raumtemperatur überwiegende Anteil des interkristallinen Bruches mit steigender Temperatur wächst und bei 950°C 100% erreicht. Weiterhin sind schon bei RT auf der Bruchfläche körnige Bereiche mit gegenüber dem gesamten Probenvolumen stark erhöhten Gehalt an Silizium und Kalzium feststellbar, die Anzahl dieser Bereiche ist jedoch in A-19 geringer. Bei höheren Temperaturen (950°C) sammelt sich in A-18 diese Phase im Bereich der Rißfront an.

Zusammen mit den mechanischen Untersuchungen ergibt sich, daß bei niedriger Temperaturen die Rißausbreitung von der Reaktion des umgebenden Wassers bzw. Wasserdampfes mit den Verunreinigungen auf den Korngrenzen bestimmt wird. Bei höheren Temperaturen spielt die Erweichung dieser Korngrenzenphase eine entscheidende Rolle.

7- Die experimentellen Ergebnisse sind mit einer thermodynamisch-kinetischen Gleichung beschreibbar, die auf dem Kinkenkonzept und der Theorie des Übergangszustands fußt. Wesentliche Eigenschaften im Vergleich zu ähnlichen Darstellungen aus der Literatur sind i) die lineare Abhängigkeit der effektiven Aktivierungsenthalpien vom Spannungsfaktorsintensitätsfaktor, ii) eine starke Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors, sowie iii) die Annahme eines von K_I -abhängigen Aktivierungsentropieterms. Für den Bereich niedriger Temperaturen läßt sich damit ein Schwellwert des Spannungsfaktors berechnen, unterhalb dessen keine Rißausbreitung möglich ist. Dieser Wert steht nicht in Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen.

X-X-X-X-X-X-X-X-X-X

LITERATURHINWEISE

- 1) A. G. EVANS, S.M. WIEDERHORN - Int. J. of Fract. 10 (1974) 379-392
- 2) H. RICHTER, V. SOLTÉSZ - Berichtsband 12. Sitzung Arbeitskreis Bruchvorgänge im DVM, Freiburg, 7./8. Oktober 1980
- 3) S. M. WIEDERHORN, A.G. EVANS, E. R. FULLER, H. JOHNSON - J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 319-323
- 4) A. A. GRIFFITH - Phil. Trans. Roy. Soc. 221 A (1921) 163-198
- 5) A. S. KRAUSZ, H. EYRING - "Deformation Kinetics", John Wiley & Sons, New York, 1975
- 6) R. BECKER - Physik. Zeitschr. XXVI (1925) 919-925
- 7) A. TOBOLSKY, H. EYRING - J. Chem. Phys. 11 (1943) 125-134
- 8) S. GLASSTONE, K. LAIDLER, H. EYRING - "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co., New York, 1941
- 9) a - K. LAIDLER - "REAKTIONSKINETIK I", Bibliographisches Institut A.G., Mannheim, 1970
b - ibid.; Bemerkung des Übersetzers, Seite 74
- 10) S. N. ZHURKOV - J. Fract. Mech. 1 (1965) 311-322
- 11) S.M. WIEDERHORN, B. J. HOCKEY, D.E. ROBERTS - Phil. Mag. 28 (1973) 783-796
- 12) B. ILSCHNER - "Hochtemperatur-Plastizität", Kap. 3 und 4, Springer Verlag, Berlin, 1973
- 13) J. J. GILMAN, H. C. TONG - J. App. Phys. 42 (1971) 3479-3486
- 14) B. R. LAWN - J. Mat. Sci. 10 (1975) 469-480
- 15) R. THOMSON, C. HSIEH, V. RANA - J. App. Phys. 42 (1971) 3154-3160
- 16) G. M. BARTENEV, I. V. RAZUMOVSKAYA - Fiziko-Kimicheskaya Mekhanika Materialov 5 (1969) 60-68
- 17) A. S. KRAUSZ - Eng. Frac. Mech. 11 (1979) 33-42
- 18) S. D. BROWN, - J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 515-524
- 19) R. THOMSON - J. Mat. Sci. 15 (1980) 1014-1026

- 20) E. R. FULLER, R. THOMSON - J. Mat. Sci. 15 (1980) 1027-1034
- 21) A. S. KRAUSZ, K. KRAUSZ - Eng. Fract. Mech. 13 (1980) 751-758
- 22) A. S. KRAUSZ, J. MSHANA, K. KRAUSZ - Eng. Fract. Mech. 13 (1980) 759-766
- 23) J. C. POLLET, S. J. BURNS - Int. J. of Fract. 13 (1977) 667-679
- 24) J. C. POLLET, S. J. BURNS - Int. J. of Fract. 13 (1977) 775-786
- 25) R. J. CHARLES, W. B. HILLIG - Proc. of the "Symp. on the Mech. Strenght of Glass and the Ways of Improving it" Florence, Italy (1961) - Union Scientifique Contin. du Verre, Charlerois, Belgium, 1962, S. 511-527
- 26) B. R. LAWN, T. R. WILSHAW - "Fracture of Brittle Solids", Cambridge University Press, Cambridge, 1976
- 27) S. M. WIEDERHORN - "Fracture 1977", ICF 4, Vol. 3, Waterloo Canada, June 19-24, S. 893-901
- 28) S. M. WIEDERHORN - J. Am. Cer. Soc. 50 (1967) 407-414
- 29) H. RICHTER - Dissertation, Universität Karlsruhe (1974)
- 30) S. M. WIEDERHORN, H. JOHNSON, A. M. DINESS, A. H. HEUER - J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 336-341
- 31) S. M. WIEDERHORN - "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4, S. 549-580, Plenum Press, New York, 1978
- 32) R. J. CHARLES -
a - J. App. Phys. 29 (1958) 1549-1553
b - J. App. Phys. 29 (1958) 1554-1560
- 33) Broschüre "Trocknen im Labor" der Fa. Merck, Darmstadt, 1980
- 34) S. PEARSON - Proc. Phys. Soc. (London) 69 (1956) 1293-1296
- 35) S. M. WIEDERHORN - "Fracture Mechanics of Ceramics" Vol. 2, S. 613-646, Plenum Press, New York, 1974
- 36) D. M. MARSH
a - Proc. Roy. Soc., Ser. A, 279 (1964) 420-435
b - Proc. Roy. Soc., Ser. A, 282 (1964) 33-43

- 37) J. COGLEYTON, N. J. PETCH, S. A. SHIELDS - Phil. Mag. 19 (1969) 795-807
- 38) M. L. KRONBERG - Acta Met. 5 (1957) 507-524
- 39) A. H. HEUER - Proc. Brit. Cer. Soc. 15 (1970) 173-184
- 40) A. G. EVANS, T. G. LANGDON - Progress in Materials Science, 21 (1976) 171-441
- 41) A. G. EVANS - "Ceramics for High-Performance Applications", Proc. of the Second Army Materials Technology Conference, Hyannis, Mass., (1974) 373-396
- 42) B. R. LAWN, B. J. HOCKEY, S. M. WIEDERHORN - J. Mat. Sci. 15 (1980) 1207-1223
- 43) R. N. STEVENS, R. DUTTON - Mat. Sci. Eng. 8 (1971) 220-234
- 44) S. K. MOHAPATRA, F. A. KRÖGER - J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 106-109
- 45) K. JAKUS, T. SERVICE, J. E. RITTER JR. - J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 4-7
- 46) A. H. HEUER - J. Am. Cer. Soc. 52 (1969) 510-511
- 47) P. C. GUTSHALL, G. E. GROSS - Eng. Fract. Mech. 1 (1969) 463-471
- 48) E. R. FULLER JR., R. M. THOMSON - "Fracture Mechanics of Ceramics" - Vol. 4, S. 507-548, Plenum Press, New York, 1978
- 49) A. S. KRAUSZ - Mat. Sci. Eng. 6 (1970) 260-264
- 50) P. A. ROCK - "Chemical Thermodynamics" - Collier-MacMillan Ltd., London, 1969
- 51) R. G. HOAGLAND, J. D. EMBURY, D. J. GREEN - Scripta Metall. 9 (1975) 907-909
- 52) F. E. BURESCH - "Fracture Mechanics applied to Brittle Materials" - STP 678, ASTM, S. 151-165, 1979
- 53) R. F. PABST, J. STEEB, N. CLAUSSEN - "Fracture Mechanics of Ceramics" - Vol. 4, S. 821-833, Plenum Press, New York, 1978
- 54) L. S. WILLIAMS - Trans. Brit. Cer. Soc. 55 (1956) 287-312
- 55) S. PEARSON - Proc. Phys. Soc. 69 (1956) 1293-1296, London
- 56) R. W. DAVIDGE, G. TAPPIN - Proc. Brit. Cer. Soc. 15 (1970) 47-60

- 57) A. G. EVANS - Int. J. of Fract. 9 (1973) 267-275
- 58) S. M. WIEDERHORN, E. R. FULLER, R. THOMSON - Metal Science (1980) 450-458
- 59) J. O. OUTWATER, D. J. GERRY - Int. Rept. Contract Nonr. 3219 (01) (X), University of Vermont, Burlington, VT, Aug. 1966
- 60) J. A. KIES, A. B. J. CLARK - "Fracture 1969", ICF 2, Brighton, England, S.483-491
- 61) K. R. MCKINNEY, H. L. SMITH - J. Am. Cer. Soc. 56 (1973) 30-32
- 62) A. G. EVANS - J. Mat. Sci. 7 (1972) 1137-1146
- 63) D. P. WILLIAMS, A. G. EVANS - J. Test. Eval. 1, Nr. 4 (1973) 264-270
- 64) P. FOURNIER, F. NAUDIN - Revue de Physique Applieé, 12 (1977) 792-802
- 65) A. G. EVANS - Int. J. Fract. 9 (1973) 267-275
- 66) C. W. TEN HAAGEN, J. T. BERRY "Fracture 1977", ICF 4, Vol. 3, Waterloo, Canada, June 19-24, S. 565-572
- 67) J. S. NADEAU - J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 303-306
- 68) G. P. MARSHAL, L. H. COUTTS, J. G. WILLIAMS - J. Mat. Sci. 9 (1974) 1409-1419
- 69) J. S. NADEAU, S. MINDESS, J. M. HAY - J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 51-54
- 70) A. G. EVANS, M. LINZER, L. R. RUSSEL Mat. Sci. Eng. 15 (1974) 253-261
- 71) A. G. EVANS, L. R. RUSSEL, D. W. RICHERSON - Metall. Trans. A, 6 (1975) 707-716
- 72) A. G. EVANS, S. M. WIEDERHORN - J. Mat. Sci. 9 (1974) 270-278
- 73) J. L. HENSHALL, D. J. ROWCLIFFE, J. W. EDINGTON - "Fracture 1977", ICF 4, Vol. 3, Waterloo, Canada, June 19-24, S. 875-881
- 74) K. D. MCHENRY, R.E. TRESSLER - J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 152-156
- 75) B. S. KARUNARATNE, M. H. LEWIS - J. Mat. Sci. 15 (1980) 449-462
- 76) A. G. EVANS - "Fracture Mechanics of Ceramics", vol. 1, S. 17-48, Plenum Press, New York, 1973

- 77) J. O. OUTWATER, M. C. MURPHY, R. G. KUMBLE, J. T. BERRY - "Fracture Toughness and Slow-Stable Cracking", STP 559, ASTM, S. 127-138, 1974
- 78) E. R. FULLER - "Fracture Mechanics applied to Brittle Materials", STP 678, ASTM, S. 3-18, Ed. by S. W. Freiman, 1979
- 79) B. J. PLETKA, E. R. FULLER JR., B. G. KOEPKE - *ibid.* S. 19-37
- 80) H. RICHTER - Ber. Dt. Keram. Ges. 54 (1977) 405-409
- 81) L. LI, J. WEICK, R. PABST - Ber. Dt. Ker. Ges. 57 (1980) S. 5-9
- 82) R. F. PABST, J. WEICK - J. Mat. Sci. 16 (1981) 836-838
- 83) I. SZABÓ - "Höhere Technische Mechanik", Springer Verlag, Berlin, 1977
- 84) S. TIMOSHENKO, J. N. GOODIER - "Theory of Elasticity", MC Graw Hill, New York, 1970
- 85) G. R. IRWIN - "Fracture", Handbuch der Physik, Band 6, S. 551-590, Springer Verlag, Berlin, 1958
- 86) J. G. BRUCE, B. G. KOEPKE - J. Am. Cer. Soc. 60 (1977) 284-285
- 87) J. LAMON - Mem. Sci. Rev. Met.? Jan. 1980, S. 49-59
- 88) F. FÖSTER - Zeit. f. Metallk. 29 (1937) 109-115
- 89) A. W. ADAMSON - "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience, New York, 1967
- 90) G. G. TRANTINA - J. Am. Cer. Soc. 60 (1977) 338-341
- 91) A. TSENG, J. T. BERRY - ASME/CSME Pressure Vessels and Piping Conference, Montreal, Canada, ASME Publication 78-PVP-96, 1978
- 92) D. K. SHETTY, A.V. VIRKAR - J. Am. Cer. Soc. 61 (1978) 93-94
- 93) A. V. VIRKAR, R. S. GORDON - J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 536-537
- 94) D. K. SHETTY, A. V. VIRKAR, M. B. HARWARD - J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 307-309
- 95) J. C. POLLET, S. J. BURNS - J. Am. Cer. Soc. 62 (1979) 426-427
- 96) U. KROHN - Dissertation - Stuttgart, 1979

- 97) K. KRÍZ - Dissertation, Erlangen, demnächst
- 98) F. W. KLEINLEIN - Dissertation, Erlangen, 1980
- 99) H. HÜBNER, W. JILLEK - J. Mat. Sci. 12 (1977) 117-125
- 100) G. BANSAL, W. DUCKWORTH - J. Mat. Sci. 13 (1978) 215-216
- 101) B. J. WATCHMAN, D. G. LAM - J. Am. Cer. Soc. 42 (1959) 254-260
- 102) W. G. GRELLNER - Dissertation, Erlangen, 1980
- 103) K. LAIDLER - "Chemical Kinetics", MC Graw-Hill Book Co., New York, 1965
- 104) W. W. GERBERICH, M. STOUT - J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 222-225
- 105) S. M. WIEDERHORN, P. R. TOWNSEND - J. Am. Cer. Soc. 53 (1970) 486-489
- 106) R. CHANG - Proc. of the Conf. on Nuclear Apt. of Nonfissionable Cer., Washington, May 5-11, 1966, S. 101-112
- 107) R. M. CANNON, W. H. ROHDES, A. H. HEUER - J. Am. Cer. Soc. 63 (1980) 46-53
- 108) H. CONRAD, G. STONE, K. JANOWSKI - Trans. Met. Soc. of AIME 233 (1965) 889-897
- 109) R. S. JUPP, D. F. STEIN, D. W. SMITH - J. Mat. Sci. 15 (1980) 96-102
- 110) B. J. DALGLEISH, A. FAKHR, P. L. PRATT, R. D. RAWLINGS - J. Mat. Sci. 14 (1979) 2605-2615
- 111) W. C. JOHNSON - Met. Trans. 8A (1977) 1413-1422
- 112) H. BRETTFELD, F. W. KLEINLEIN, D. MUNZ, R. F. PABST, H. RICHTER - Zeit. f. Werkstofftechnik (1981)

ABBILDUNGENVERZEICHNIS

Abb. 1 - Darstellung der Rißfront mit drei sich seitlich bewegenden Kinken.....	8
Abb. 2 - Hypothetische Energiefunktion mit Darstellung der möglichen Mechanismen zur Überwindung der Potentialschwelle.....	9
Abb. 3 - Schematische Darstellung der Abhängig- keit der Rißgeschwindigkeit v vom Spannungsintensitätsfaktor K_I	11
Abb. 4 - Abhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit vom K_I am Spiegelglas.....	13
Abb. 5 - Schematische Zusammenfassung der möglichen Bruchmechanismen bei den keramischen Werkstoffen.....	15
Abb. 6a- Freie Enthalpie von Atomen an der Rißfront vor der Einbringung der äußeren Beanspruchung.....	24
Abb. 6b- Energiezustand der Bindungen an der Rißfront unter der Wirkung der Arbeit $W(\sigma_I)$ der lokalen Spannung σ_I	25
Abb. 7 - Kinke an der Rißfront in einem kubischen Kristallgitter.....	26
Abb. 8 - Prozesszone an der Rißspitze eines keramischen Werkstoffes.....	32
Abb. 9 - Geometrie und Belastungsanordnung einer Doppeltorsionsprobe.....	39
Abb. 10 - Tordierung eines Balkens mit recht- eckigem Querschnitt.....	40
Abb. 11 - Nachgiebigkeit C einer DT-Probe in Abhängigkeit der Rißlänge a	42
Abb. 12 - Empfindlichkeit der Richtung der Riß- ausbreitung von der Positionierung der Lastangriffspunkte.....	46

Abb. 13 - Kraftkomponentenbildung bei der "Quasi"- Dreipunktbelastungsanordnung.....	47
Abb. 14 - Nachgiebigkeitskalibrierung der DT-Proben.....	49
Abb. 15 - K_{IC} -Messungen an DT-Proben in Ab- hängigkeit von der Rißlänge.....	51
Abb. 16 - Rißfrontgeometrie an einer DT-Probe.....	53
Abb. 17 - Rißgeschwindigkeitskomponenten einer gekrümmten Rißfront bei einer DT-Probe.....	55
Abb. 18 - Rißfrontgeometrie im Material A-18 in Proben mit und ohne Führungsfurche.....	57
Abb. 19 - Ansicht der Meßanordnung für Doppel- torsionsversuche bei hohen Temperaturen.....	58
Abb. 20 - Schematische Darstellung der Apparatur für Doppeltorsionsversuche bei hohen Temperaturen.....	59
Abb. 21 - Temperaturstabilität des Ofens bei 1400°C.....	60
Abb. 22 - Beispiel eines Temperaturzyklus, der mit dem PID-Prozeßregler gefahren werden kann.....	60
Abb. 23 - Innenraum des Ofens mit eingebauter Doppeltorsionsprobe.....	61
Abb. 24 - Abhängigkeit der elastischen Konstanten von der Temperatur für beide Materialien.....	63
Abb. 25 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität K_I bei Raumtempera- tur und 50% rLF an Stenmalox A-18 - Einfach- logarithmische Auftragung.....	65
Abb. 26 - Gleich Abb. 25, doppeltlogarithmische Auftragung.....	65
Abb. 27 - Zusammenfassende Darstellung der (v, K_I) - Verläufe an beiden untersuchten Materialien.....	67
Abb. 28 - Versuchseinrichtung für die Untersuchung des Einflusses von Silikagel auf die langsame Rißausbreitung bei Raumtemperatur.....	69

Abb. 29 - (a) Durchbiegungs-Zeit-Diagramm für A-18 an feuchter Luft, unter Wasser und an trockener Luft.....	70
(b) Entsprechendes Diagramm für A-19.....	70
Abb. 30 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von der Spannungsintensität K_I bei RT am Material A-18 unter Wasser und an trockener Luft.....	71
Abb. 31 - Arrheniusdarstellung des natürlichen Loga- rithmus der Rißgeschwindigkeit bei verschie- denen Belastungen am Stemalox A-18.....	73
Abb. 32 - Arrheniuskurven für $\ln(v.T^{1,5})$ im Bereich A.....	74
Abb. 33 - Effektive Aktivierungsenthalpien im Bereich A in Abhängigkeit von K_I und $\bar{g}$	74
Abb. 34 - Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor bei mehreren Temperaturen am Material A-18.....	76
Abb. 35 - Arrheniusdarstellung des natürlichen Loga- rithmus der Rißgeschwindigkeit bei ver- schiedenen Belastungen am Stemalox A-18.....	77
Abb. 36 - REM-Aufnahmen der Bruchfläche vom Stemalox A-18 bei RT.....	88
Abb. 37 - (a) EDAX-Punktanalyse auf einem Al_2O_3 -Korn.....	89
(b) EDAX-Punktanalyse auf einem hellen körnigen Bereich.....	89
Abb. 38 - Hälfte einer DT-Probe aus Stemalox A-18, die nach dem Anreißen bei RT bei 950°C langsam gebrochen wurde.....	89
Abb. 39 - REM-Aufnahme des Grenzbereiches zwischen langsam bei 950°C und schnell bei RT erzeugter Bruchfläche.....	90
Abb. 40 - REM-Aufnahme der Bruchfläche von Stemalox A-19 bei 700°C.....	91
Abb. 41 - EDAX-Punktanalyse eines hellen Bereiches der Abb. 40.....	92

LEBENS LAUF

Am 4. Dezember 1946 wurde ich, Tessaleno Campos Devezas, als Sohn des Buchhalters Alberto Motta Devezas und dessen Ehefrau Maria da Piedade, geboren Campos, in Rio de Janeiro (Brasilien) geboren. Nach dem Besuch der Grundschule und des Gymnasiums in Rio 1952 bis 1965 habe ich im Jahre 1966 das Abitur abgelegt. 1966 bis 1969 absolvierte ich das Studium der Physik an der Universidade do Estado da Guanabara in Rio und im Dezember 1969 erhielt ich das B. Sc.-Zeugnis. Vom Juni 1970 an arbeitete ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffwissenschaften des Instituto Militar de Engenharia (Rio de Janeiro), wo ich im Dezember 1974 mein M. Sc.-Zeugnis erhielt. Vom Januar 1975 bis zum Februar 1976 war ich als wissenschaftlicher Assistent am selben Institut tätig.

Im März 1976 habe ich vom Deutschen Akademischen Austauschdienst ein Stipendium erhalten, um in Deutschland meine Promotion durchzuführen. Als Vorbereitung dafür besuchte ich vom April bis September 1976 Deutschkurse am Goethe-Institut in Blaubeuren (Baden-Württemberg). Seit November 1976 bin ich als Doktorand bei Prof. Dr. B. Ilchner am Institut für Werkstoffwissenschaften I in Erlangen tätig.

Seit Januar 1971 bin ich mit der Lehrerin Ruth Coelho verheiratet und habe jetzt zwei Kinder.

